

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-104979

(P2005-104979A)

(43) 公開日 平成17年4月21日(2005.4.21)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>

F I

テーマコード (参考)

A 61 K 7/00

A 61 K 7/00

J

4 C 0 8 3

A 4 5 D 34/00

A 4 5 D 34/00

5 1 0 Z

A 61 K 7/025

A 61 K 7/025

A 61 K 7/06

A 61 K 7/06

審査請求 有 請求項の数 82 O L 外国語出願 (全 114 頁)

(21) 出願番号 特願2004-278479 (P2004-278479)

(22) 出願日 平成16年9月24日 (2004. 9. 24)

(31) 優先権主張番号 0311337

(32) 優先日 平成15年9月26日 (2003. 9. 26)

(33) 優先権主張国 フランス (FR)

(71) 出願人 391023932

ロレアル

フランス国パリ, リュ ロワイヤル 1 4

(74) 代理人 100064908

弁理士 志賀 正武

(74) 代理人 100089037

弁理士 渡邊 隆

(74) 代理人 100101465

弁理士 青山 正和

(74) 代理人 100108453

弁理士 村山 靖彦

(74) 代理人 100110364

弁理士 実広 信哉

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ブロックポリマーと非揮発性シリコンオイルを含む化粧品組成物

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、化粧用として許容される有機液体媒質、非揮発性シリコンオイルおよび皮膜形成性ブロックエチレン系ポリマーを含む化粧品組成物に関する。

【解決手段】 ブロックポリマーと、非揮発性液体脂肪相を含み化粧用として許容される有機液体媒質とを含む化粧品組成物であって、(i)前記ブロックポリマーが皮膜形成性の線状エチレン系ポリマーであり、(ii)前記非揮発性液体脂肪相が、非揮発性シリコンオイルを、前記非揮発性液体脂肪相の全重量に対して少なくとも30重量%含むことを特徴とする。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項1】

ブロックポリマーと、非揮発性液体脂肪相を含み化粧用として許容される有機液体媒質とを含む化粧品組成物であって、

-前記ブロックポリマーが皮膜形成性の線状エチレン系ポリマーであり、

-前記非揮発性液体脂肪相が、非揮発性シリコンオイルを、前記非揮発性液体脂肪相の全重量に対して少なくとも30重量%含む

ことを特徴とする組成物。

【請求項2】

前記ブロックポリマーがスチレンを含んでいないことを特徴とする請求項1に記載の組成物。

【請求項3】

前記ブロックポリマーがエラストマー的でないことを特徴とする請求項1または2に記載の組成物。

【請求項4】

前記ブロックポリマーは、ガラス転移温度(Tg)が異なる、少なくとも1つの第1ブロックと少なくとも1つの第2ブロックとを備え、前記の第1および第2ブロックは、第1ブロックの少なくとも1種の構成モノマーと、第2ブロックの少なくとも1種の構成モノマーとを含む中間ブロックにより互いに連結されていることを特徴とする請求項1から3のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項5】

前記第1および第2ブロックが互いに非相容性であることを特徴とする請求項4に記載の組成物。

【請求項6】

前記ブロックポリマーの多分散度Iが2より大きいことを特徴とする請求項1から5のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項7】

前記ブロックポリマーの前記第1ブロックが、

a)40℃以上のTgをもつブロック、

b)20℃以下のTgをもつブロック、

c)20℃と40℃の間のTgをもつブロック

から選択され、さらに前記第2ブロックが、前記第1ブロックと違って、a)、b)またはc)類から選択されることを特徴とする請求項4から6のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項8】

前記ブロックポリマーが、40℃以上のガラス転移温度(Tg)をもつ少なくとも1つの第1ブロックと、20℃以下のガラス転移温度をもつ少なくとも1つの第2ブロックを含むことを特徴とする請求項1または7に記載の組成物。

【請求項9】

前記第1ブロックの割合が、前記ポリマーの重量の20%から90%、より好ましくは30%から80%、さらに好ましくは50%から70%の範囲であることを特徴とする請求項8に記載の組成物。

【請求項10】

20℃以下のTgをもつ前記第2ブロックの割合が、前記ポリマーの重量の5%から75%、より好ましくは15%から50%、さらに好ましくは25%から45%の範囲であることを特徴とする請求項8または9に記載の組成物。

【請求項11】

前記ブロックポリマーが、20℃と40℃の間のガラス転移温度(Tg)をもつ少なくとも1つの第1ブロックと、20℃以下のガラス転移温度、あるいは、40℃以上のガラス転移温度をもつ、少なくとも1つの第2ブロックとを含むことを特徴とする請求項7に記載の組成物。

【請求項12】

10

20

30

40

50

20℃と40℃の間のT<sub>g</sub>をもつ前記第1ブロックの割合が、前記ポリマーの重量の10%から85%、好ましくは30%から80%、さらに好ましくは50%から70%の範囲であることを特徴とする請求項11に記載の組成物。

【請求項13】

前記第2ブロックが40℃以上のT<sub>g</sub>をもつことを特徴とする請求項11または12に記載の組成物。

【請求項14】

40℃以上のT<sub>g</sub>をもつ前記第2ブロックの割合が、前記ポリマーの重量の10%から85%、好ましくは20%から70%、より好ましくは30%から70%の範囲であることを特徴とする請求項11から13のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項15】

前記第2ブロックが20℃以下のT<sub>g</sub>をもつことを特徴とする請求項11または12に記載の組成物。

【請求項16】

20℃以下のガラス転移温度をもつ前記ブロックの割合が、前記ポリマーの重量の20%から90%、好ましくは30%から80%、より好ましくは50%から70%の範囲であることを特徴とする請求項7から10および15のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項17】

40℃以上のT<sub>g</sub>をもつ前記ブロックが1種または複数のモノマーから、全体として、あるいは、一部分として誘導され、かつ当該モノマーのホモポリマーのガラス転移温度が40℃以上で、特に40℃から150℃の範囲、好ましくは50℃以上で、特に50℃から120℃の範囲、好ましくは60℃以上で、特に60℃から120℃の範囲であることを特徴とする請求項7から14のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項18】

40℃以上のT<sub>g</sub>をもつ前記ブロックが、モノマーから誘導されるコポリマーであり、当該モノマーのホモポリマーのガラス転移温度が40℃以上であることを特徴とする請求項17に記載の組成物。

【請求項19】

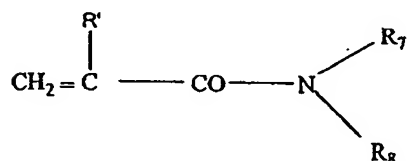
そのホモポリマーのガラス転移温度が40℃以上である前記モノマーが、以下のモノマー：

-式CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)-COOR<sub>1</sub>のメタクリル酸エステル(R<sub>1</sub>は1から4個の炭素原子を含む無置換の線状または分岐アルキル基、例えば、メチル、エチル、プロピルまたはイソブチル基を表すか、あるいは、R<sub>1</sub>はC<sub>4</sub>からC<sub>12</sub>のシクロアルキル基を表す)、

-式CH<sub>2</sub>=CH-COOR<sub>2</sub>のアクリル酸エステル(R<sub>2</sub>はアクリル酸イソボルニル基のようなC<sub>4</sub>からC<sub>12</sub>のシクロアルキル基、あるいは、tert-ブチル基を表す)、

-次の式の(メタ)アクリルアミド：

【化1】



(R<sub>7</sub>およびR<sub>8</sub>は同じであっても異なってもよく、それぞれ、水素原子、または、1から12個の炭素原子からなる線状もしくは分岐アルキル基、例えば、n-ブチル、t-ブチル、イソプロピル、イソヘキシル、イソオクチルもしくはイソノニル基を表すか；あるいは、R<sub>7</sub>がHを表し、R<sub>8</sub>が1,1-ジメチル-3-オキソブチル基を表し、R'はHまたはメチルを表す)

-ならびにこれらの混合物

から選択されることを特徴とする請求項17および18のいずれかに記載の組成物。

【請求項20】

そのホモポリマーのガラス転移温度が40℃以上である前記モノマーが、メタクリル酸メ

10

20

30

40

50

チル、メタクリル酸イソブチルおよび(メタ)アクリル酸イソボルニル、ならびにこれらの混合物から選択されることを特徴とする請求項17から19のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項21】

40℃以上のT<sub>g</sub>をもつ前記ブロックがホモポリマーであることを特徴とする請求項7から17、19および20のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項22】

20℃以下のT<sub>g</sub>をもつ前記ブロックが1種または複数のモノマーから、全体として、あるいは、一部分として誘導され、当該モノマーのホモポリマーのガラス転移温度が20℃以下で、特に-100℃から20℃の範囲、好ましくは15℃以下で、特に-80℃から15℃の範囲、優先的には10℃以下で、特に-50℃から0℃の範囲であることを特徴とする請求項7から12、15および16のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項23】

そのホモポリマーのガラス転移温度が20℃以下である前記モノマーが、以下のモノマー

-式  $\text{CH}_2=\text{CHCOOR}_3$  のアクリル酸エステル(R<sub>3</sub>は、C<sub>1</sub>からC<sub>12</sub>で無置換の線状もしくは分岐アルキル基を表すが、tert-ブチル基は除外され、O、NおよびSから選択される1種または複数のヘテロ原子が任意選択で挿入されている)、

--式  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOR}_4$  のメタクリル酸エステル(R<sub>4</sub>は、C<sub>6</sub>からC<sub>12</sub>で無置換の線状もしくは分岐アルキル基を表し、O、NおよびSから選択される1種または複数のヘテロ原子が任意選択で挿入されている)、

-式  $\text{R}_5-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2$  のビニルエステル(R<sub>5</sub>は、C<sub>4</sub>からC<sub>12</sub>の線状もしくは分岐アルキル基を表す)、

-C<sub>4</sub>からC<sub>12</sub>のアルキルビニルエーテル、例えば、メチルビニルエーテルおよびエチルビニルエーテル、

-N-(C<sub>4</sub>からC<sub>12</sub>)アルキルアクリルアミド、例えば、N-オクチルアクリルアミド、

-ならびにこれらの混合物

から選択されることを特徴とする請求項22に記載の組成物。

【請求項24】

そのホモポリマーのガラス転移温度が20℃以下である前記モノマーが、そのアルキル鎖が、tert-ブチル基を除いて、1から10個の炭素原子を含むアクリル酸アルキルから選択されることを特徴とする請求項22または23に記載の組成物。

【請求項25】

20℃以下のT<sub>g</sub>をもつ前記ブロックがホモポリマーであることを特徴とする請求項7から12、および、15から24のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項26】

そのホモポリマーのガラス転移温度が20℃と40℃の間である、1種または複数のモノマーから、全体として、あるいは、一部分として、20℃と40℃の間のT<sub>g</sub>をもつ前記ブロックが誘導されることを特徴とする請求項7、および11から25のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項27】

20℃と40℃の間のT<sub>g</sub>をもつ前記ブロックが、メタクリル酸n-ブチル、アクリル酸シクロデシル、アクリル酸ネオペンチルおよびイソデシルアクリルアミドから選択されるモノマーのホモポリマーであることを特徴とする請求項7、および11から26のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項28】

20℃と40℃の間のT<sub>g</sub>をもつ前記ブロックが、

-そのホモポリマーのT<sub>g</sub>が40℃以上で、特に、40℃から150℃の範囲、好ましくは50℃以上で、特に、50℃から120℃の範囲、さらに好ましくは60℃以上で、特に、60℃から120℃の範囲のT<sub>g</sub>をもつモノマー、および

-そのホモポリマーのT<sub>g</sub>が20℃以下で、特に、-100℃から20℃の範囲、好ましくは15℃

10

20

30

40

50



以下で、特に、 $-80^{\circ}\text{C}$ から $15^{\circ}\text{C}$ の範囲、優先的には $10^{\circ}\text{C}$ 以下で、例えば、 $-50^{\circ}\text{C}$ から $0^{\circ}\text{C}$ の範囲であるモノマー

から全体として、あるいは、一部分として、誘導されるコポリマーであることを特徴とする請求項7、および11から27のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項29】

$20^{\circ}\text{C}$ と $40^{\circ}\text{C}$ の間の $T_g$ をもつ前記ブロックが、メタクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸イソボルニル、メタクリル酸トリフルオロエチル、アクリル酸ブチルおよびアクリル酸2-エチルヘキシル、ならびにこれらの混合物から選択されるモノマーから、全体として、あるいは、一部分として誘導されることを特徴とする請求項7、11から26、および28のいずれか一項に記載の組成物。

10

【請求項30】

前記第1ブロックおよび/または前記第2ブロックが、少なくとも1種の追加モノマーを含むことを特徴とする請求項7から20、22から24、26、28および29のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項31】

前記追加モノマーが、親水性モノマー、1個または複数のケイ素原子を含むエチレン性不飽和モノマー、およびこれらの混合物から選択されることを特徴とする請求項30に記載の組成物。

【請求項32】

前記追加モノマーが、

20

-少なくとも1つのカルボン酸もしくはスルホン酸官能基を含むエチレン性不飽和モノマー、

-式  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOR}_6$  のメタクリル酸エステル( $R_6$ は、1から4個の炭素原子を含む線状もしくは分岐アルキル基を表し、前記アルキル基は、ヒドロキシル基およびハロゲン原子から選択される1つまたは複数の置換基で置換されている)、

-式  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOR}_9$  のメタクリル酸エステル( $R_9$ は、O、NおよびSから選択される1種または複数のヘテロ原子が任意選択で挿入されている、 $C_6$ から $C_{12}$ の線状もしくは分岐アルキル基を表し、前記アルキル基は、ヒドロキシル基およびハロゲン原子から選択される1つまたは複数の置換基で置換されている)、

-式  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOR}_{10}$  のアクリル酸エステル( $R_{10}$ は、ヒドロキシル基およびハロゲン原子から選択される1つまたは複数の置換基で置換されている、 $C_1$ から $C_{12}$ の線状もしくは分岐アルキル基を表すか、あるいは、 $R_{10}$ は、5から30個のオキシエチレン繰返し単位をもつ、 $C_1$ から $C_{12}$ のアルキル-O-POE(ポリオキシエチレン)を表すか、あるいは、 $R_{10}$ は、5から30個のエチレンオキシド単位を含むポリオキシエチレン化基を表す)、

30

少なくとも1つの第3級アミン官能基を含むエチレン性不飽和モノマー、

-ならびにこれらの混合物

から選択されることを特徴とする請求項30または31に記載の組成物。

【請求項33】

前記追加モノマーが、アクリル酸、メタクリル酸およびメタクリル酸トリフルオロエチル、ならびにこれらの混合物から選択されることを特徴とする請求項30から32のいずれか一項に記載の組成物。

40

【請求項34】

前記追加モノマーが、前記第1および/または第2ブロックの全重量に対して、1重量%から30重量%を占めることを特徴とする請求項30から33のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項35】

前記第1および第2ブロックの各々が、(メタ)アクリル酸エステルから選択される少なくとも1種のモノマー、および任意選択で、(メタ)アクリル酸から選択される少なくとも1種のモノマー、ならびにこれらの混合物を含むことを特徴とする請求項7から34のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項36】

50

前記第1および第2ブロックの各々が、全体として、(メタ) アクリル酸エステルから選択される少なくとも1種のモノマー、および任意選択で、(メタ) アクリル酸から選択される少なくとも1種のモノマー、ならびにこれらの混合物から誘導されることを特徴とする請求項7から35の一項に記載の組成物。

【請求項37】

前記ブロックポリマーがスチレンモノマーを含んでいないことを特徴とする請求項1から36のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項38】

前記第1および第2ブロックが、前記第1と第2ブロックとのガラス転移温度(T<sub>g</sub>)の差が10℃を超え、好ましくは20℃を超え、優先的には30℃を超え、より優先的には40℃を超えるようなものであることを特徴とする請求項1から37のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項39】

前記中間ブロックのガラス転移温度が、前記第1および第2ブロックのガラス転移温度の間であることを特徴とする請求項1から38のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項40】

前記ブロックポリマーの多分散度が、2.5以上、好ましくは2.8以上で、好ましくは2.8と6の間であることを特徴とする請求項1から39のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項41】

前記ブロックポリマーが、300,000以下、好ましくは35,000から200,000の範囲、さらに好ましくは45,000から150,000の範囲の重量平均分子量(M<sub>w</sub>)をもつことを特徴とする請求項1から40のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項42】

前記ブロックポリマーが、70,000以下、好ましくは10,000から60,000の範囲、さらに好ましくは12,000から50,000の範囲の数平均分子量(M<sub>n</sub>)をもつことを特徴とする請求項1から41のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項43】

前記ブロックポリマーが、室温(25℃)で、pH調節なしでは、水中、あるいは、水と、2から5個の炭素原子を含む線状または分岐状低級1価アルコールとの混合物中に、活性物質含量が1重量%以上では溶けないことを特徴とする請求項1から42のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項44】

前記ブロックポリマーが、前記組成物の全重量に対して、0.1重量%から90重量%の範囲、好ましくは0.5重量%から50重量%の範囲、優先的には0.5重量%から30重量%の範囲の含量で存在することを特徴とする請求項1から43のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項45】

前記非揮発性シリコンオイルが、非揮発性ポリジメチルシロキサン(PDMS);ペンダント状に、もしくはシリコン鎖の末端に、アルキル、アルコキシもしくはフェニル基を含み、これらの基が2から24個の炭素原子を含むポリジメチルシロキサン;フェニルシリコン;脂肪酸(特に、C<sub>8</sub>~C<sub>20</sub>のもの)、脂肪アルコール(特に、C<sub>8</sub>~C<sub>20</sub>のもの)またはポリオキシアルキレン(特に、ポリオキシエチレンおよび/またはポリオキシプロピレン)で修飾されたポリシロキサン;アミノシリコン;ヒドロキシル基を含むシリコン;1から12個の炭素原子を含み、その水素原子のいくらか、または全てがフッ素原子で置換されていて、ペンダント状に、もしくはシリコン鎖の末端に存在するフルオロ基を含むフルオロシリコン;ならびにこれらの混合物から選択されることを特徴とする請求項1から44のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項46】

前記非揮発性シリコンオイルが非揮発性フェニルシリコンオイルから選択されることを特徴とする請求項1から45のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項47】

前記非揮発性フェニルシリコンオイルが、フェニルトリメチコン類、フェニルジメチ

10

20

30

40

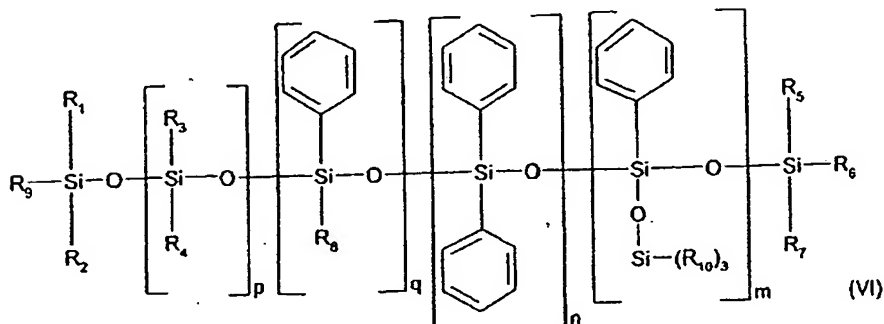
50

コン類、フェニルトリメチルシロキシジフェニルシロキサン類、ジフェニルジメチコン類およびジフェニルメチルジフェニルトリシロキサン類、ならびにこれらの混合物から選択されることを特徴とする請求項46に記載の組成物。

【請求項48】

非揮発性フェニルシリコンオイルが、下の式(VI)のフェニルシリコン：

【化2】



(R<sub>1</sub>からR<sub>10</sub>は、互いに独立に、線状、環状もしくは分岐状で飽和もしくは不飽和のC<sub>1</sub>~C<sub>30</sub>の炭化水素系の基であり、

m、n、pおよびqは、互いに独立に、和「m+n+q」が0ではないという条件で、0から900の間の整数である)

から選択され得ることを特徴とする請求項46および47のいずれかに記載の組成物。

【請求項49】

-前記の和「m+n+q」が1と100の間であり、

-前記の和「m+n+p+q」が1と900の間、好ましくは1と800の間であり、

-qが0に等しい

ことを特徴とする請求項48に記載の組成物。

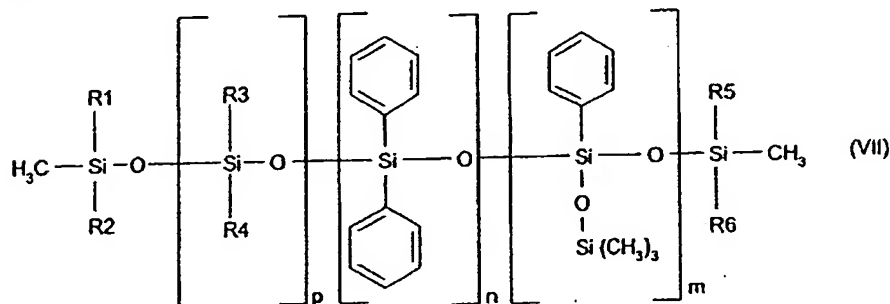
【請求項50】

前記式(VI)のフェニルシリコンオイルの25℃の粘度が、5と1500mm<sup>2</sup>/s(すなわち、5から1500cSt)の間、好ましくは5と1000mm<sup>2</sup>/s(すなわち、5から1000cSt)の間であることを特徴とする請求項48または49に記載の組成物。

【請求項51】

前記非揮発性フェニルシリコンオイルが、下の式(VII)のフェニルシリコン：

【化3】



(R<sub>1</sub>からR<sub>6</sub>は、互いに独立に、線状、環状もしくは分岐状で飽和もしくは不飽和のC<sub>1</sub>~C<sub>30</sub>の炭化水素系の基であり、

m、n、およびpは、互いに独立に、和「m+n」が1と100の間であるという条件で、0と100の間の整数である)

から選択されることを特徴とする請求項46または47に記載の組成物。

【請求項52】

R<sub>1</sub>からR<sub>6</sub>が、互いに独立に、線状もしくは分岐状の飽和C<sub>1</sub>~C<sub>30</sub>、特にC<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>の炭化水素系の基であり、特に、メチル、エチル、プロピルまたはブチル基であることを特徴とす

る請求項51に記載の組成物。

【請求項53】

$R_1$ から $R_6$ が、同じであって、メチル基であることを特徴とする請求項51または52に記載の組成物。

【請求項54】

$m=1$ または2または3、および/あるいは、 $n=0$ 、および/あるいは、 $p=0$ または1、であることを特徴とする請求項51から53のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項55】

前記フェニルシリコンオイルの重量平均分子量が、500と10,000の間であることを特徴とする請求項54に記載の組成物。

【請求項56】

前記非揮発性シリコンオイルが、前記非揮発性液体脂肪相の全重量に対して、30重量%から95重量%の範囲、好ましくは40重量%から85重量%の範囲、優先的には50重量%から80重量%の範囲の含量で存在することを特徴とする請求項1から55のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項57】

前記非揮発性シリコンオイルが、前記組成物の全重量に対して、0.1重量%から70重量%の範囲、好ましくは1重量%から50重量%の範囲、優先的には1重量%から30重量%の範囲の含量で存在することを特徴とする請求項1から56のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項58】

非シリコン系非揮発性オイルを含むことを特徴とする請求項1から57のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項59】

前記非シリコン系非揮発性オイルが、流動パラフィン、スクワラン、水素添加ポリイソブチレン、ペルヒドロスクワレン、ミンク油、タートル油、大豆油、スイートアーモンドオイル、ビューティーリーフオイル、パーム油、ブドウ種油、ゴマ油、トウモロコシ油、アララ油、ナタネ油、ヒマワリ油、綿実油、アプリコットオイル、ヒマシ油、アボガド油、ホホバ油、オリーブ油または穀物胚芽油；ミリスチン酸イソプロピル、パルミチン酸イソプロピル、ステアリン酸ブチル、ラウリン酸ヘキシル、アジピン酸ジイソプロピル、イソノナン酸イソノニル、パルミチン酸2-エチルヘキシル、ラウリン酸2-ヘキシルデシル、パルミチン酸2-オクチルデシル、ミリスチン酸2-オクチルドデシルもしくは乳酸2-オクチルドデシル、コハク酸ビス(2-エチルヘキシル)、リンゴ酸ジイソステアリル、トリイソステアリン酸グリセリルもしくはトリイソステアリン酸ジグリセリル、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸もしくはイソステアリン酸； $C_{16}$ ～ $C_{22}$ の脂肪アルコール；ならびにこれらの混合物から選択されることを特徴とする請求項58に記載の組成物。

【請求項60】

前記非シリコン系非揮発性オイルが、前記非揮発性液体脂肪相の全重量に対して、0.1重量%から70重量%の範囲、好ましくは0.5重量%から60重量%の範囲、優先的には1重量%から50重量%の範囲の含量で存在することを特徴とする請求項58または59に記載の組成物。

【請求項61】

前記非シリコン系非揮発性オイルが、前記組成物の全重量に対して、0.1重量%から60重量%の範囲、好ましくは0.5重量%から30重量%の範囲、優先的には1重量%から20重量%の範囲の含量で存在することを特徴とする請求項58から60のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項62】

揮発性オイルを含むことを特徴とする請求項1から61のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項63】

オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン、ヘプタメチルヘキシルトリシロキサン、ヘプタメチルオクチルトリシロキサン、オクタメチルトリシロキサン、デカメチルテトラシロキサン、イソ

10

20

30

40

50

ドデカン、イソデカンおよびイソヘキサデカンから選択される揮発性オイルを含むことを特徴とする請求項1から62のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項64】

前記揮発性オイルが、前記組成物の全重量に対して、0.1重量%から90重量%の範囲、好ましくは1重量%から70重量%の範囲、優先的には5重量%から50重量%の範囲の含量で存在することを特徴とする請求項62または63に記載の組成物。

【請求項65】

ワックス、ペースト状脂肪物質およびガム、ならびにこれらの混合物から選択される、室温で固体の少なくとも1種の脂肪物質を含むことを特徴とする請求項1から64のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項66】

前記組成物の全重量に対して、0.1重量%から50重量%、より好ましくは1重量%から30重量%のワックスを含むことを特徴とする請求項1から65のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項67】

色素を含むことを特徴とする請求項1から66のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項68】

追加の皮膜形成ポリマー、ビタミン、増粘剤、微量元素、柔軟剤、金属イオン遮閉剤、香料、酸性化剤または塩基性化剤、保存剤、日焼け止め剤、界面活性剤、抗酸化剤、脱毛防止剤、フケ防止剤およびプロペラント、あるいはこれらの混合物から選択される化粧品成分を含むことを特徴とする請求項1から67のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項69】

懸濁液、分散体、溶液、ゲルまたはエマルジョン、特に、水中油(o/w)、油中水(w/o)または多重エマルジョン(W/O/Wまたはポリオール/O/WまたはO/W/O)の形態、あるいは、クリーム、ペースト、ムース、特にイオン性または非イオン性脂質のベシクル分散体、2相または多相ローション、スプレーまたはスティックの形態であることを特徴とする請求項1から68のいずれか一項に記載の化粧品組成物。

【請求項70】

無水の状態であることを特徴とする請求項1から69のいずれか一項に記載の化粧品組成物。

【請求項71】

ケラチン質のメイクアップまたはケア用組成物であることを特徴とする請求項1から70のいずれか一項に記載の化粧品組成物。

【請求項72】

前記組成物がリップメイクアップ製品であることを特徴とする請求項1から71のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項73】

a)少なくとも1つの区画を定める容器であって、閉じる部材により閉じられる前記容器；および

b)前記区画内に入れられた組成物であって、請求項1から72のいずれか一項に記載の前記組成物を備える化粧品アセンブリ。

【請求項74】

前記容器が、少なくとも1種の熱可塑性材料により、少なくとも部分的に形作られていることを特徴とする請求項73に記載の化粧品アセンブリ。

【請求項75】

前記容器が、少なくとも1種の非熱可塑性材料、特にガラスまたは金属により、少なくとも部分的に形作られていることを特徴とする請求項73に記載の化粧品アセンブリ。

【請求項76】

前記容器が閉じられた状態で、前記の閉じる部材が前記容器にネジで締められていることを特徴とする請求項73から75のいずれか一項に記載の化粧品アセンブリ。

【請求項 77】

前記容器が閉じられた状態で、前記の閉じる部材が、前記容器に、ネジで締めること以外で、特にクリック止め、ボンディングまたはウェルディングにより連結されていることを特徴とする請求項73から75のいずれか一項に記載の化粧品アセンブリ。

【請求項 78】

前記組成物が前記区画内で実質的に大気圧で存在することを特徴とする請求項73から77のいずれか一項に記載の化粧品アセンブリ。

【請求項 79】

前記組成物が前記容器内に加圧されて存在することを特徴とする請求項73から77のいずれか一項に記載の化粧品アセンブリ。

【請求項 80】

請求項1から72のいずれか一項による前記化粧品組成物からなる化粧品組成物をケラチン質に適用することを含む、ケラチン質のメイクアップまたはケアのための化粧方法。

【請求項 81】

耐移行性があり、時間が経っても快適である堆積層を、ケラチン質、特に、皮膚または唇の上に得るための、請求項1から72のいずれか一項に記載の組成物の使用。

【請求項 82】

耐移行性があり、時間が経っても快適である堆積層を、ケラチン質、特に皮膚または唇の上に得るための、非揮発性液体脂肪相を含み化粧用として許容される有機液体媒質を含む化粧品組成物における、

-皮膚形成性線状ブロックエチレン系ポリマー、および

-前記非揮発性液体脂肪相の全重量に対して、少なくとも30重量%の含量で存在する非揮発性シリコンオイルの使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、人間のケラチン質、例えば、皮膚、唇、睫毛、眉毛、爪および毛髪に付けることを意図する、特定のブロックポリマーと非揮発性シリコンオイルを含む化粧品組成物に関する。より特定すると、この組成物は、皮膚または唇に付けるためのものである。

【0002】

本発明による組成物は、ケラチン質、特に皮膚と唇のメイクアップ組成物あるいはケア組成物であり、好ましくはメイクアップ組成物であり得る。

【0003】

前記のメイクアップ組成物は、リップメイクアップ製品(リップスティック)、ファンデーション、アイシャドウ、メイクアップルージュ、コンシーラー製品、アイライナー、ボディメイクアップ製品、マスカラ、マニキュアまたはヘアメイクアップ製品であり得る。

【0004】

ケア組成物は、体または顔のスキンケア製品、特に、アンチサン(antisun)製品または皮膚着色製品(例えば、セルフタンニング(self-tanning)製品)であり得る。この組成物は、ヘアケア製品、特にヘアスタイルを保つ、あるいは、毛髪を形付ける製品であり得る。

【背景技術】

【0005】

リップスティックおよびファンデーション組成物は、唇または皮膚、特に顔に、美しい色をもたせるために一般に使用される。これらのメイクアップ製品は、通常、ワックスやオイルのような脂肪相、顔料および/またはフィラー、任意選択で添加剤、例えば、美容または皮膚活性剤を含む。

【0006】

これらの組成物は、それらが皮膚に付けられたとき、移行する、すなわち、組成物と接

10

20

30

40

50

触し得る特定の支持物、特に、ガラス、コップ、タバコ、衣類または皮膚に、少なくとも一部分が付着するようになり、跡(mark)を残すという欠点がある。このために、付けられた皮膜(film)の持続性が幾分劣る結果となり、ファンデーションまたはリップスティック組成物を定期的に付け直す必要が生じる。さらに、これらの容認できない跡が、特にブラスの襟に、現れると、ある女性達はこの種のメイクアップを使用することを嫌がるようになることがある。

【0007】

このように、それらの組成物と接触し得る支持物(ガラス、衣類、タバコまたはファブリック)上に、少なくとも一部分が付着するようにならない堆積層(deposit)になるという利点がある、唇と皮膚のための「耐移行性の」メイクアップ組成物が求められている。

10

【0008】

知られている、耐移行性組成物は、通常、シリコーン樹脂と揮発性シリコーンオイルに基づくものであるが、これらの組成物は、揮発性シリコーンオイルが蒸発した後、乾いて突っ張った感じをその使用者に与える堆積層が皮膚および唇に残されるという欠点があり、こうしてメイクアップ堆積層は時間が経つと不快感を与えるようになる。さらに、ある特定のシリコーン樹脂は、粘着性のあるメイクアップ堆積層となるので、そのメイクアップを一層不快感のあるものにしている。

【0009】

メイクアップの不快感を少なくするために、非揮発性炭化水素系オイル、例えばポリイソブチレンを加えることができるが、その場合は、非揮発性炭化水素系オイルだけを

20

【非特許文献1】「Polymer Handbook」、第3版(1989年、John Wiley)

【特許文献1】米国特許第4,887,622号

【特許文献2】FR 2 796 529

【特許文献3】FR 2 722 380

【特許文献4】米国特許第5,492,426号

【特許文献5】FR 2 761 959

【特許文献6】出願W0 01/03538

【特許文献7】FR 2 806 273

【特許文献8】FR 2 775 566

30

【特許文献9】FR 2 727 609

【特許文献10】出願W0 03/018423

【特許文献11】FR 2 791 042

【特許文献12】FR 2 792 618

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

こうして、本発明の目的は、優れた耐移行性をもち、ケラチン質、特に、皮膚または唇に、時間経っても快適な堆積層を生成する化粧品組成物を提供することである。

【課題を解決するための手段】

40

【0011】

本発明者等は、特定のブロックポリマーを、十分な量で存在する非揮発性シリコーンオイルと組み合わせて使用することにより、このような組成物を得ることができることを見出した。

【0012】

より詳細には、こうして、本発明の主題の1つは、ブロックポリマーと、非揮発性液体脂肪相を含み化粧用として許容される有機液体媒質とを含む化粧品組成物であり、

-前記ブロックポリマーは皮膜形成性の線状エチレン系ポリマーであり、

-前記非揮発性液体脂肪相は、非揮発性シリコーンオイルを、前記非揮発性液体脂肪相の全重量に対して少なくとも30重量%含む

50

ことを特徴とする。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

有利には、前記ブロックポリマーはスチレンを含んでいない。

【0014】

さらに有利には、前記ブロックポリマーは、エラストマー的でない。

【0015】

より好ましくは、前記ブロックポリマーは、ガラス転移温度(T<sub>g</sub>)が異なる、少なくとも1つの第1ブロックと少なくとも1つの第2ブロックとを備え、前記の第1および第2ブロックは、第1ブロックの少なくとも1種の構成モノマーと、第2ブロックの少なくとも1種の構成モノマーとを含む中間ブロックにより互いに連結されている。

【0016】

好ましくは、前記ポリマーの多分散度Iは2より大きい。

【0017】

また、好ましくは、第1および第2ブロックは互いに非相容性である。

【0018】

本発明による組成物により、耐移行性があり、乾いた、突っ張った、あるいは粘着性のある感じがしない堆積層、特にメイクアップ堆積層を、ケラチン質、特に皮膚または唇の上で得ることが可能になり、こうして得られた堆積層は、使用者が長時間付けていても快適である。

【0019】

本発明の主題はまた、ケラチン質、特に皮膚または唇に、上で規定された組成物を付けることを含む、ケラチン質、特に皮膚または唇のメイクアップ方法である。

【0020】

本発明の主題はまた、ケラチン質、特に皮膚または唇の上に、耐移行性があり、時間が経っても快適である堆積層が得られるように、前記の組成物を使用することである。

【0021】

本発明の主題はまた、耐移行性があり、時間が経っても快適である堆積層が、ケラチン質、特に皮膚または唇の上で得られるように、非揮発性液体脂肪相を含み化粧品用として許容される有機液体媒質を含む化粧品組成物に、

-皮膜形成性線状ブロックエチレン系ポリマー、および

-前記非揮発性液体脂肪相の全重量に対して、少なくとも30重量%の含量で存在する非揮発性シリコンオイル  
を使用することである。

【0022】

「化粧品用として許容される有機液体媒質」という用語は、化粧品組成物に一般に使用される有機溶剤またはオイルのように、室温(25℃)、大気圧(10<sup>5</sup>Pa)で液体であり、さらに、ケラチン質、特に皮膚または唇に適合性がある(compatible)、少なくとも1種の有機化合物を含む媒質を意味する。

【0023】

本発明による組成物のブロックポリマーは、皮膜形成性線状ブロックエチレン系ポリマーである。

【0024】

「エチレン系ポリマー」という用語は、エチレン性不飽和を含むモノマーの重合により得られるポリマーを意味する。

【0025】

「ブロックポリマー」という用語は、少なくとも2つの異なるブロック、好ましくは少なくとも3つの異なるブロックを含むポリマーを意味する。

【0026】

前記ポリマーは線状構造のポリマーである。対照的に、非線状構造のポリマーは、例え

10

20

30

40

50



ば、分岐構造のポリマー、スターバースト状またはグラフト状などのポリマーである。

【0027】

「皮膜形成性ポリマー」という用語は、それ自体で、あるいは皮膜形成補助剤の存在で、支持物、特にケラチン質に密着する連続皮膜を形成することができるポリマーを意味する。

【0028】

有利には、本発明による組成物は、好ましくは互いに非相容性であり、異なるガラス転移温度(T<sub>g</sub>)をもつ、少なくとも1種の第1ブロックと少なくとも1種の第2ブロックとを備えるブロックポリマーを含み、前記の第1および第2ブロックは、第1ブロックの少なくとも1種の構成モノマーと、第2ブロックの少なくとも1種の構成モノマーとを含む中間ブロック

10

【0029】

以前および以後の記述において、「第1」および「第2」ブロックという用語は、如何なる仕方においても、ポリマー構造内の前記ブロックの順序を規定するものではないことを指摘しておく。

【0030】

「少なくとも1つのブロック」という用語は、1つまたは複数のブロックを意味する。

【0031】

「互いに非相容性であるブロック」という用語は、第1ブロックに相当するポリマーと第2ブロックに相当するポリマーとから生成するブレンドは、室温(25℃)、大気圧(10<sup>5</sup>Pa)で、重量で組成物の有機液体媒質の主な部分を占める有機液体に、ポリマーブレンド含量がブレンド(2種のポリマーと溶剤)の全重量に対して5重量%以上では、以下のことを前提として、混和しないことを意味する：

20

i)前記ポリマーは、それぞれの重量比が10/90から90/10の範囲であるような含量でブレンド中に存在し、

ii)第1および第2ブロックに相当するポリマーの各々は、ブロックポリマーの平均(重量平均または数平均)分子量±15%に等しい平均分子量をもつ。

【0032】

有機液体媒質が有機液体の混合物を含み、2種以上の有機液体が重量で同じ割合で存在する場合、前記ポリマーブレンドはそれらの有機液体の少なくとも1種に混和しない。

30

【0033】

言うまでもなく、有機液体媒質がたった1種の有機液体を含む場合、この液体が、前記の主な部分を占める有機液体である。

【0034】

有利には、本発明の組成物の前記の主な部分を占める有機液体は、ブロックポリマーの重合のための有機溶剤、あるいは、ブロックポリマーの重合のための混合有機溶剤の主な部分を占める有機溶剤である。

【0035】

中間ブロックは、ポリマーの第1ブロックの少なくとも1種の構成モノマーと、第2ブロックの少なくとも1種の構成モノマーとを含むブロックであり、これらのブロックを相容させることを可能にする。

40

【0036】

好ましくは、本発明による組成物に使用される前記ポリマーは、その骨格にケイ素原子を含まない。「骨格」という用語は、ペンダント状側鎖とは対照的に、ポリマーの主鎖を意味する。

【0037】

好ましくは、本発明による組成物に使用される前記ポリマーは水溶性でない、すなわち、前記ポリマーは、室温(25℃)で、pH調節なしでは、水、あるいは、水と、2から5個の炭素原子を含む線状または分岐低級1価アルコール、例えば、エタノール、イソプロパノールまたはn-プロパノールとの混合物に、活性物質含量が1重量%以上では溶けない。

50

【0038】

有利には、本発明により使用されるブロックポリマーは、本発明の組成物の有機液体媒質中に存在する。

【0039】

好ましくは、本発明による組成物に使用されるポリマーは、エラストマーではない。

【0040】

「非エラストマー的ポリマー」という用語は、それを伸ばそうとする(例えば、その最初の長さに対して30%だけ)拘束を受けると、拘束がなくなったとき、その最初の長さを実質的に同じ長さに戻らないポリマーを意味する。

【0041】

より詳細には、「非エラストマー的ポリマー」という用語は、30%伸ばされた後の瞬間的な回復 $R_1 < 50\%$ 、および、遅延回復 $R_{2h} < 70\%$ のポリマーを表す。好ましくは、 $R_1 < 30\%$ で、 $R_{2h} < 50\%$ である。

【0042】

より詳細には、ポリマーの非エラストマー的性質は、以下の決められた手順に従って求められる：

ポリマー溶液をテフロン(登録商標)被覆モールドに流し込み、次に、 $23 \pm 5^\circ\text{C}$ で、 $50 \pm 10\%$ の相対湿度に調節された雰囲気中で7日間乾燥させることにより、ポリマーの皮膜を調製する。

こうして得られた厚さ約 $100 \mu\text{m}$ のフィルムから、幅 $15\text{mm}$ 、長さ $80\text{mm}$ の長方形の試験片を切り取る(例えば、打ち抜きダイ(punch)を用いて)。

この試料に、乾燥と同じ温度、湿度の条件の下で、Zwickの参照名で販売されている機械を用いて引張り応力を加える。

試験片を $50\text{mm/分}$ の速度で引っ張り、つかみ具の間の距離は $50\text{mm}$ であり、これは試験片の最初の長さ( $l_0$ )に相当する。

【0043】

瞬間的な回復 $R_1$ は以下の様にして求められる：

- 試験片を $30\%(\epsilon_{\text{max}})$ 、すなわち試験片の最初の長さ( $l_0$ )の約0.3倍だけ引っ張る、
- 復帰速度を引張り速度と同じ、すなわち $50\text{mm/分}$ にしなが、束縛を開放し、束縛がゼロに戻った後で、試験片の残留伸びをパーセンテージとして求める( $\epsilon_1$ )。

【0044】

瞬間的回復パーセント( $R_1$ )は以下の式により与えられる：

$$R_1 = (\epsilon_{\text{max}} - \epsilon_1) / \epsilon_{\text{max}} \times 100$$

【0045】

遅延回復を求めるために、試験片の残留伸びパーセント( $\epsilon_{2h}$ )を求める。

【0046】

遅延回復パーセント( $R_{2h}$ )は以下の式で与えられる：

$$R_{2h} = (\epsilon_{\text{max}} - \epsilon_{2h}) / \epsilon_{\text{max}} \times 100$$

【0047】

単なる目安として、本発明の一実施形態によるポリマーは、10%の瞬間回復 $R_1$ と、30%の遅延回復 $R_{2h}$ をもつ。

【0048】

好ましくは、本発明による組成物に使用されるブロックポリマーは、2を超える多分散度 $I$ をもつ。

【0049】

ポリマーの多分散度 $I$ は、重量平均分子量 $M_w$ と数平均分子量 $M_n$ の比に等しい。

【0050】

重量平均分子量( $M_w$ )と数平均分子量( $M_n$ )は、ゲル浸透液体クロマトグラフィ(THF溶剤、線状ポリスチレン標準を用いて定められた較正曲線、屈折率に基づく検出器)により求められる。

10

20

30

40

50

【0051】

本発明による組成物に使用されるポリマーの重量平均分子量(Mw)は、好ましくは、300,000以下であり、それは、例えば、35,000から200,000、さらに好ましくは45,000から150,000の範囲である。

【0052】

本発明による組成物に使用されるポリマーの数平均分子量(Mn)は、好ましくは、70,000以下であり、それは、例えば、10,000から60,000、さらに好ましくは12,000から50,000の範囲である。

【0053】

本発明による組成物に使用されるポリマーの多分散度は2を超え、例えば、2より大きく9以下であり、好ましくは2.5以下で、例えば、2.5から8の範囲であり、さらに好ましくは2.8より大きくて、特に2.8から6である。

【0054】

本発明による組成物に使用されるポリマーの各ブロックは、1種のモノマー、あるいは、幾つかの種類の異なるモノマーから誘導される。

【0055】

これは、各ブロックがホモポリマーまたはコポリマーからなり得ることを意味し、ブロックを構成するこのコポリマーは、この場合には、ランダムまたは交互コポリマーであり得る。

【0056】

有利には、ポリマーの第1ブロックの少なくとも1種の構成モノマーと、第2ブロックの少なくとも1種の構成モノマーとを含む中間ブロックは、ランダムポリマーである。

【0057】

好ましくは、中間ブロックは、本質的には、第1ブロックと第2ブロックの構成モノマーから誘導される。

【0058】

「本質的に」という用語は、少なくとも85%、好ましくは少なくとも90%、さらに好ましくは95%、さらに一層好ましくは100%を意味する。

【0059】

有利には、中間ブロックは、第1と第2ブロックのガラス転移温度の間のガラス転移温度T<sub>g</sub>をもつ。

【0060】

第1および第2ブロックについて示されるガラス転移温度は、「Polymer Handbook」、第3版(1989年、John Wiley)のような参照便覧に見出すことができる、各ブロックの構成モノマーによる理論的T<sub>g</sub>値から、Foxの式として知られている以下の関係式に従って求められた理論的T<sub>g</sub>値であり得る：

【数1】

$$1/T_g = \sum_i (\omega_i / T_{g_i}),$$

$\omega_i$ は、考えているブロック中のモノマーiの重量分率であり、T<sub>g<sub>i</sub></sub>はモノマーiのホモポリマーのガラス転移温度である。

【0061】

そうではないと指摘されなければ、本特許出願において第1および第2ブロックについて示されるT<sub>g</sub>の値は、理論的T<sub>g</sub>値である。

【0062】

有利には、ポリマーの第1および第2ブロックでは、第1と第2ブロックのガラス転移温度の間の差は、通常10℃より大きく、好ましくは20℃より大きく、さらに好ましくは30℃より大きい。

【0063】

特に、第1ブロックを、

a) 40℃以上のT<sub>g</sub>をもつブロック、

b) 20℃以下のT<sub>g</sub>をもつブロック、

c) 20℃と40℃の間のT<sub>g</sub>をもつブロック

から選択し、さらに第2ブロックを、第1ブロックと違って、a)、b)またはc)類から選択することができる。

【0064】

本発明では、「～と～の間」という表現は、記されている両端が除外される、値の範囲を表そうとするものであり、「～から～の」および「～から～の範囲の」は、両端が含まれる、値の範囲を表そうとするものである。

【0065】

a) 40℃以上のT<sub>g</sub>をもつブロック

40℃以上のT<sub>g</sub>をもつブロックは、例えば、40℃から150℃の範囲、好ましくは50℃以上で、例えば、50℃から120℃の範囲、さらに好ましくは60℃以上で、例えば60℃から120℃の範囲のT<sub>g</sub>をもつ。

【0066】

40℃以上のT<sub>g</sub>をもつブロックは、ホモポリマーまたはコポリマーであり得る。

【0067】

このブロックがホモポリマーである場合、それは、そのホモポリマーのガラス転移温度が40℃以上であるモノマーから誘導される。

【0068】

この第1ブロックがコポリマーである場合、それは、得られるコポリマーのT<sub>g</sub>が40℃以上であるように、その性質および濃度が選択される1種または複数のモノマーから、全体として、あるいは一部分として、誘導され得る。コポリマーは、例えば、

-そのホモポリマーのT<sub>g</sub>の値が40℃以上で、例えば40℃から150℃の範囲、好ましくは50℃以上で、例えば50℃から120℃の範囲、さらに好ましくは60℃以上で、例えば60℃から120℃の範囲のT<sub>g</sub>であるモノマー、ならびに

-そのホモポリマーのT<sub>g</sub>が20℃と40℃の間のモノマー、および/または、後に記載される、そのホモポリマーのT<sub>g</sub>値が20℃以下で、例えば-100℃から20℃の範囲、好ましくは15℃未満で、特に-80℃から15℃の範囲、さらに好ましくは10℃未満で、例えば-50℃から0℃の範囲のT<sub>g</sub>であるモノマー、から選択される、そのホモポリマーのT<sub>g</sub>の値が40℃未満であるモノマー

を含み得る。

【0069】

そのホモポリマーのガラス転移温度が40℃以上であるモノマーは、好ましくは、主モノマーとしても認知される、以下のモノマーから選択される。

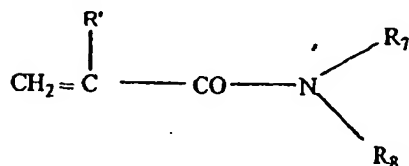
-式CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)-COOR<sub>1</sub>のメタクリル酸エステル、R<sub>1</sub>は1から4個の炭素原子を含む無置換の線状または分岐アルキル基、例えば、メチル、エチル、プロピルまたはイソブチル基を表すか、あるいは、R<sub>1</sub>はC<sub>4</sub>からC<sub>12</sub>のシクロアルキル基を表す。

-式CH<sub>2</sub>=CH-COOR<sub>2</sub>のアクリル酸エステル、R<sub>2</sub>はイソボルニル基のようなC<sub>4</sub>からC<sub>12</sub>のシクロアルキル基、あるいは、tert-ブチル基を表す。

-次の式の(メタ)アクリルアミド:

【0070】

【化1】



【0071】

10

20

30

40

50

式中、 $R_7$ および $R_8$ は同じであっても異なってもよく、それぞれ、水素原子、または、 $C_1$ から $C_{12}$ の線状もしくは分岐アルキル基、例えば、*n*-ブチル、*t*-ブチル、イソプロピル、イソヘキシル、イソオクチルもしくはイソノニル基を表すか;あるいは、 $R_7$ がHを表し、 $R_8$ が1,1-ジメチル-3-オキソブチル基を表し、 $R'$ はHまたはメチルを表す。挙げることができるモノマーの例には、*N*-ブチルアクリルアミド、*N*-*t*-ブチルアクリルアミド、*N*-イソプロピルアクリルアミド、*N,N*-ジメチルアクリルアミドおよび*N,N*-ジブチルアクリルアミドが含まれる。

-ならびに、これらの混合物。

【0072】

特に好ましい主モノマーは、メタクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸イソブチルおよび(メタ)アクリル酸イソボルニル、ならびに、これらの混合物である。

【0073】

b)20℃以下の $T_g$ をもつブロック

20℃以下の $T_g$ をもつブロックは、例えば、-100℃から20℃の範囲、好ましくは15℃以下で、特に-80℃から15℃の範囲、さらに好ましくは10℃以下で、例えば、-50℃から0℃の範囲の $T_g$ をもつ。

【0074】

20℃以下の $T_g$ をもつブロックは、ホモポリマーあるいはコポリマーであり得る。

【0075】

このブロックがホモポリマーである場合、それは、それらのモノマーから調製されたホモポリマーのガラス転移温度が20℃以下であるようなモノマーから誘導される。この第2ブロックは、1種のモノマー(これに対応するホモポリマーの $T_g$ が20℃以下である)だけからなるホモポリマーであり得る。

【0076】

20℃以下の $T_g$ をもつブロックがコポリマーである場合、それは、得られるコポリマーの $T_g$ が20℃以下であるように、その性質および濃度が選択される1種または複数のモノマーから、全体として、あるいは一部分として、誘導され得る。

【0077】

コポリマーは、例えば、

-対応するそのホモポリマーの $T_g$ が20℃以下で、例えば-100℃から20℃の範囲、好ましくは15℃未満で、特に-80℃から15℃の範囲、さらに好ましくは10℃未満で、例えば-50℃から0℃の範囲の $T_g$ である1種または複数のモノマー、ならびに

-対応するそのホモポリマーの $T_g$ が20℃を超え、上に記載された、40℃以上の $T_g$ で、例えば40℃から150℃の範囲、好ましくは50℃以上で、例えば50℃から120℃の範囲、さらに好ましくは60℃以上で、例えば60℃から120℃の範囲の $T_g$ であるモノマー、および/または、20℃と40℃の間の $T_g$ をもつモノマー、のような1種または複数のモノマーを含み得る。

【0078】

好ましくは、20℃以下の $T_g$ をもつブロックはホモポリマーである。

【0079】

そのホモポリマーの $T_g$ が20℃以下であるモノマーは、好ましくは、以下のモノマー、すなわち主モノマーから選択される。

-式  $CH_2=CHCOOR_3$  のアクリル酸エステル、 $R_3$ は、 $C_1$ から $C_{12}$ の線状もしくは分岐無置換アルキル基を表すが、*tert*-ブチル基は除外され、O、NおよびSから選択される1種または複数のヘテロ原子が、任意選択で挿入されている。

--式  $CH_2=C(CH_3)-COOR_4$  のメタクリル酸エステル、 $R_4$ は、 $C_6$ から $C_{12}$ の線状もしくは分岐無置換アルキル基を表し、O、NおよびSから選択される1種または複数のヘテロ原子が、任意選択で挿入されている。

-式  $R_5-CO-O-CH=CH_2$  のビニルエステル、 $R_5$ は、 $C_4$ から $C_{12}$ の線状もしくは分岐アルキル基を表す。

10

20

30

40

50

-  $C_4$ から $C_{12}$ のアルキルビニルエーテル、例えば、メチルビニルエーテルおよびエチルビニルエーテル。

-N-( $C_4$ から $C_{12}$ )アルキルアクリルアミド、例えば、N-オクチルアクリルアミド。

-ならびに、これらの混合物。

#### 【0080】

20℃以下の $T_g$ をもつブロックに特に好ましい主モノマーは、そのアルキル鎖が、tert-ブチル基を除いて、1から10の炭素原子を含むアクリル酸アルキルエステル、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸イソブチルおよびアクリル酸2-エチルヘキシル、ならびにこれらの混合物である。

#### 【0081】

c)20℃と40℃の間の $T_g$ をもつブロック

20℃と40℃の間の $T_g$ をもつブロックはホモポリマーまたはコポリマーであり得る。

#### 【0082】

このブロックがホモポリマーである場合、それは、そのホモポリマーのガラス転移温度が20℃と40℃の間であるモノマー(すなわち、主モノマー)から誘導される。

#### 【0083】

そのホモポリマーのガラス転移温度が20℃と40℃の間であるモノマーは、好ましくは、メタクリル酸n-ブチル、アクリル酸シクロデシル、アクリル酸ネオペンチルおよびイソデシルアクリルアミド、ならびにこれらの混合物から選択される。

#### 【0084】

20℃と40℃の間の $T_g$ をもつブロックがコポリマーである場合、それは、得られるコポリマーの $T_g$ が20℃と40℃の間であるように、その性質および濃度が選択される1種または複数のモノマー(すなわち、主モノマー)から、全体として、あるいは一部分として、誘導され得る。

#### 【0085】

有利には、20℃と40℃の間の $T_g$ をもつブロックは、

-上に記載された、それらに対応するホモポリマーの $T_g$ が40℃以上で、例えば、40℃から150℃の範囲、好ましくは50℃以上で、例えば、50℃から120℃の範囲、さらに好ましくは60℃以上で、例えば60℃から120℃の範囲の $T_g$ をもつ主モノマー、および

-上に記載された、それらに対応するホモポリマーの $T_g$ が20℃以下で、例えば、-100℃から20℃の範囲、好ましくは15℃以下で、特に、-80℃から15℃の範囲、さらに好ましくは10℃以下で、例えば、-50℃から0℃の範囲の $T_g$ をもつ主モノマーから全体として、あるいは一部分として誘導されるコポリマーであり、前記モノマーは、第1ブロックを形成するコポリマーの $T_g$ が20℃と40℃の間であるように選択される。

#### 【0086】

このような主モノマーは、例えば、メタクリル酸メチル、アクリル酸イソボルニルおよびメタクリル酸イソボルニル、アクリル酸ブチルとアクリル酸2-エチルヘキシル、ならびにこれらの混合物から選択される。

#### 【0087】

好ましくは、20℃以下の $T_g$ をもつ第2ブロックの割合は、ポリマーの10重量%から85重量%、より好ましくは20重量%から70重量%、さらに好ましくは20重量%から50重量%の範囲である。

#### 【0088】

一実施形態によれば、本発明による組成物に使用されるブロックポリマーは、スチレンを含んでいない。「スチレンを含んでいないポリマー」という用語は、スチレンまたはスチレン誘導体、例えば、メチルスチレン、クロロスチレンもしくはクロロメチルスチレンのようなスチレンモノマーを、10重量%未満、好ましくは5重量%未満、好ましくは2重量%未満、より好ましくは1重量%未満含むか、あるいは全く含まないポリマーを意味する。

#### 【0089】

一実施形態によれば、本発明による組成物のブロックポリマーは、脂肪族エチレン性モ

10

20

30

40

50

ノマーから誘導される。「脂肪族モノマー」という用語は、芳香族基を全く含まないモノマーを意味する。

【0090】

けれども、それぞれのブロックは、他方のブロックの、少なくとも1種の構成モノマーを僅かな割合で含み得る。

【0091】

したがって、第1ブロックは、第2ブロックの、少なくとも1種の構成モノマーを含み得るし、その逆もあり得る。

【0092】

第1および/または第2ブロックの各々は、上で示されたモノマーに加えて、追加モノマーと認知される1種または複数の他のモノマーを含み得るが、これらの追加モノマーは前記の主モノマーとは異なる。

【0093】

これ、または、これらの追加モノマーの性質と量は、それらが存在するブロックのガラス転移温度が望まれるものであるように選択される。

【0094】

この追加モノマーは、例えば、以下のものから選択される。

a) 親水性モノマー、例えば、

- 少なくとも1つのカルボン酸もしくはスルホン酸官能基を含むエチレン性不飽和モノマー、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸、アクリルアミドプロパンスルホン酸、ビニル安息香酸、ビニルリン酸、およびこれらの塩。

- 少なくとも1つの第3級アミン官能基を含むエチレン性不飽和モノマー、例えば、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルおよびジメチルアミノプロピルメタクリルアミド、ならびに、これらの塩。

- 式  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOR}_6$  のメタクリル酸エステル、 $\text{R}_6$  は、1から4個の炭素原子を含む線状もしくは分岐アルキル基、例えば、メチル、エチル、プロピルもしくはイソブチル基を表し、前記アルキル基は、ヒドロキシ基(例えば、メタクリル酸2-ヒドロキシプロピルおよびメタクリル酸2-ヒドロキシエチル)およびハロゲン原子(Cl、Br、IもしくはF)(例えば、メタクリル酸トリフルオロエチル)から選択される1つまたは複数の置換基で置換されている。

- 式  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOR}_9$  のメタクリル酸エステル、 $\text{R}_9$  は、O、NおよびSから選択される1種または複数のヘテロ原子が任意選択で挿入されている、 $\text{C}_6$  から  $\text{C}_{12}$  の線状もしくは分岐アルキル基を表し、前記アルキル基は、ヒドロキシ基およびハロゲン原子(Cl、Br、IもしくはF)から選択される1つまたは複数の置換基で置換されている。

- 式  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOR}_{10}$  のアクリル酸エステル、 $\text{R}_{10}$  は、ヒドロキシ基およびハロゲン原子(Cl、Br、IもしくはF)から選択される1つまたは複数の置換基で置換されている、 $\text{C}_1$  から  $\text{C}_{12}$  の線状もしくは分岐アルキル基を表し、例えば、アクリル酸2-ヒドロキシプロピルおよびアクリル酸2-ヒドロキシエチルであるか、あるいは、 $\text{R}_{10}$  は、5から30個のオキシエチレン繰返し単位をもつ、 $\text{C}_1$  から  $\text{C}_{12}$  のアルキル-O-POE(ポリオキシエチレン)を表し、例えば、メトキシ-POEであるか、あるいは、 $\text{R}_{10}$  は、5から30個のエチレンオキシド単位を含むポリオキシエチレン基を表す。

b) 1個または複数のケイ素原子を含むエチエン性不飽和モノマー、例えば、メタクリルオキシプロピルトリメトキシシランおよびメタクリルオキシプロピルトリス(トリメチルシロキシ)シラン。

- ならびに、これらの混合物。

【0095】

特に好ましい追加モノマーは、アクリル酸、メタクリル酸およびメタクリル酸トリフルオロエチル、ならびにこれらの混合物である。

10

20

30

40

50

【0096】

これ、または、これらの追加モノマーは、通常、第1および/または第2ブロックの全重量に対して、30重量%以下、例えば、1重量%から30重量%、好ましくは、5重量%から20重量%、より好ましくは7重量%から15重量%の量を占める。

【0097】

好ましい一実施形態によれば、本発明による組成物に使用されるポリマーは、非シリコン系ポリマー、すなわち、ケイ素原子を含んでいないポリマーである。

【0098】

好ましくは、第1および第2ブロックの各々は、上で規定した(メタ)アクリル酸エステルから選択される少なくとも1種のモノマー、任意選択で、(メタ)アクリル酸から選択される1種のモノマー、ならびにこれらの混合物を含む。

10

【0099】

有利には、第1および第2ブロックの各々は、全体として、前記の(メタ)アクリル酸エステルから選択される少なくとも1種のモノマー、任意選択で、(メタ)アクリル酸から選択される1種のモノマー、および、これらの混合物から誘導される。

【0100】

本発明による組成物に使用されるポリマーを、フリーラジカル溶液重合により、以下の調製方法に従って得ることができる。

-重合溶剤の一部分を適当な反応器に入れ、適当な重合温度に達するまで加熱する(通常、60℃と120℃の間)。

20

-その温度に達すると、第1ブロックの構成モノマーを、ある量の重合開始剤の存在下に導入する。

-90%の最大転化率に相当する時間Tの後、第2ブロックの構成モノマーと開始剤の残りを導入する。

-時間T' (3から6時間の範囲)の間、混合物を反応させ、その後、混合物を室温まで冷却する。

-重合溶剤に溶けたポリマーを得る。

【0101】

「重合溶剤」という用語は、溶剤または溶剤の混合物を意味する。重合溶剤は、具体的には、酢酸エチル、酢酸ブチル、アルコール、例えば、イソプロパノールまたはエタノール、および脂肪族アルカン、例えば、イソドデカン、ならびにこれらの混合物から選択され得る。好ましくは、重合溶剤は、酢酸ブチルとイソプロパノールまたはイソドデカンの混合物である。

30

【0102】

第1の実施形態によれば、本発明による組成物に使用されるポリマーは、上でa)に記載された、40℃以上のTgをもつ少なくとも1つの(特に1つの)第1ブロックと、上でb)に記載された、20℃以下のTgをもつ少なくとも1つの(特に1つの)第2ブロックを含む。

【0103】

好ましくは、40℃以上のTgをもつ第1ブロックは、上に記載されたモノマーのような、そのホモポリマーのガラス転移温度が40℃以上のモノマーから誘導されるコポリマーである。

40

【0104】

有利には、20℃以下のTgをもつ第2ブロックは、特に前記のようなモノマーから誘導されるホモポリマーである。

【0105】

好ましくは、40℃以上のTgをもつ第1ブロックの割合は、ポリマーの重量の20%から90%、より好ましくは、30%から80%、さらに好ましくは、50%から70%の範囲である。

【0106】

好ましくは、20℃以下のTgをもつ第2ブロックの割合は、ポリマーの重量の5%から75%、より好ましくは、15%から50%、さらに好ましくは、25%から45%の範囲である。

50



【0107】

こうして、第1の変形形態によれば、本発明による組成物に使用されるポリマーは、以下を含み得る：

-Tgが40℃以上であり、例えば、Tgが70℃から110℃の範囲であり、メタクリル酸メチル/アクリル酸のコポリマーである第1ブロック、

-Tgが20℃以下、例えば、0℃から20℃の範囲であり、アクリル酸メチルのホモポリマーである第2ブロック、および

-メタクリル酸メチル/アクリル酸/アクリル酸メチルのコポリマーである中間ブロック

【0108】

第2の変形形態によれば、本発明による組成物に使用されるポリマーは、以下を含み得る：

-Tgが40℃以上、例えば、Tgが70℃から100℃の範囲であり、メタクリル酸メチル/アクリル酸/メタクリル酸トリフルオロエチルのコポリマーである第1ブロック、

-Tgが20℃以下、例えば、0℃から20℃の範囲であり、アクリル酸メチルのホモポリマーである第2ブロック、および

-メタクリル酸メチル/アクリル酸/アクリル酸メチル/メタクリル酸トリフルオロエチルのランダムコポリマーである中間ブロック。

【0109】

第3の変形形態によれば、本発明による組成物に使用されるポリマーは、以下を含み得る：

-Tgが40℃以上、例えば、Tgが85℃から115℃の範囲であり、アクリル酸イソボルニル/メタクリル酸イソブチルのコポリマーである第1ブロック、

-Tgが20℃以下、例えば、-85℃から-55℃の範囲であり、アクリル酸2-エチルヘキシルのホモポリマーである第2ブロック、および

-アクリル酸イソボルニル/メタクリル酸イソブチル/アクリル酸2-エチルヘキシルのコポリマーである中間ブロック。

【0110】

第4の変形形態によれば、本発明による組成物に使用されるポリマーは、以下を含み得る：

-Tgが40℃以上、例えば、Tgが85℃から115℃の範囲であり、アクリル酸イソボルニル/メタクリル酸メチルのコポリマーである第1ブロック、

-Tgが20℃以下、例えば、-85℃から-55℃の範囲であり、アクリル酸2-エチルヘキシルのホモポリマーである第2ブロック、および

-アクリル酸イソボルニル/メタクリル酸メチル/アクリル酸2-エチルヘキシルのランダムコポリマーである中間ブロック。

【0111】

第5の変形形態によれば、本発明による組成物に使用されるポリマーは、以下を含み得る：

-Tgが40℃以上、例えば、Tgが95℃から125℃の範囲であり、アクリル酸イソボルニル/メタクリル酸イソボルニルのコポリマーである第1ブロック、

-Tgが20℃以下、例えば、-85℃から-55℃の範囲であり、アクリル酸2-エチルヘキシルのホモポリマーである第2ブロック、および

-アクリル酸イソボルニル/メタクリル酸イソボルニル/アクリル酸2-エチルヘキシルのランダムコポリマーである中間ブロック。

【0112】

第6の変形形態によれば、本発明による組成物に使用されるポリマーは、以下を含み得る：

-Tgが40℃以上、例えば、Tgが85℃から115℃の範囲であり、メタクリル酸イソボルニル/メタクリル酸イソブチルのコポリマーである第1ブロック、

-Tgが20℃以下、例えば、-35℃から-5℃の範囲であり、アクリル酸イソブチルのホモポリマーである第2ブロック、および

-メタクリル酸イソボルニル/メタクリル酸イソブチル/アクリル酸イソブチルのランダムコポリマーである中間ブロック。

【0113】

第7の変形形態によれば、本発明による組成物に使用されるポリマーは、以下を含み得る：

-Tgが40℃以上、例えば、Tgが95℃から125℃の範囲であり、アクリル酸イソボルニル/メタクリル酸イソボルニルのコポリマーである第1ブロック、

-Tgが20℃以下、例えば、-35℃から-5℃の範囲であり、アクリル酸イソブチルのホモポリマーである第2ブロック、および

-アクリル酸イソボルニル/メタクリル酸イソボルニル/アクリル酸イソブチルのランダムコポリマーである中間ブロック。

【0114】

第8の変形形態によれば、本発明による組成物に使用されるポリマーは、以下を含み得る：

-Tgが40℃以上、例えば、Tgが60℃から90℃の範囲であり、アクリル酸イソボルニル/メタクリル酸イソブチルのコポリマーである第1ブロック、

-Tgが20℃以下、例えば、-35℃から-5℃の範囲であり、アクリル酸イソブチルのホモポリマーである第2ブロック、および

-アクリル酸イソボルニル/メタクリル酸イソブチル/アクリル酸イソブチルのランダムコポリマーである中間ブロック。

【0115】

第2の実施形態によれば、本発明による組成物に使用されるポリマーは、c)に記載されたブロックと同じ、20℃と40℃の間のガラス転移温度(Tg)をもつ少なくとも1つの(特に1つの)第1ブロックと、b)に記載された、20℃以下のガラス転移温度、あるいは、a)に記載された、40℃以上のガラス転移温度をもつ、少なくとも1つの(特に1つの)第2ブロックとを含む。

【0116】

好ましくは、20℃と40℃の間のTgをもつ第1ブロックの割合は、ポリマーの重量の10%から85%、好ましくは、30%から80%、さらに好ましくは、50%から70%の範囲である。

【0117】

第2ブロックが40℃以上のTgをもつブロックである場合、それは、好ましくは、ポリマーの重量の10%から85%、より好ましくは、20%から70%、さらにより好ましくは、30%から70%の範囲の割合で存在する。

【0118】

第2ブロックが20℃以下のTgをもつブロックである場合、それは、好ましくは、ポリマーの重量の10%から85%、より好ましくは、20%から70%、さらにより好ましくは、20%から50%の範囲の割合で存在する。

【0119】

好ましくは、20℃から40℃の間のTgをもつ第1ブロックは、対応するそのホモポリマーのTgが40℃以上であるようなモノマーと、対応するそのホモポリマーのTgが20℃以下であるようなモノマーとから誘導されるコポリマーである。

【0120】

有利には、20℃以下のTgをもつか、あるいは、40℃以上のTgをもつ第2ブロックは、ホモポリマーである。

【0121】

こうして、この第2の実施形態の第1の変形形態によれば、本発明による組成物に使用されるポリマーは、以下を含み得る：

-Tgが20℃と40℃の間、例えば、Tgが25℃から39℃であり、少なくとも1つのアクリル酸

10

20

30

40

50

メチルモノマー、少なくとも1つのメタクリル酸メチルモノマーおよび少なくとも1つのアクリル酸モノマーを含むコポリマーである第1ブロック、

-T<sub>g</sub>が40℃以下、例えば、85から125℃の範囲であり、メタクリル酸メチルモノマーからなるホモポリマーである第2ブロック、および

-少なくとも1つのアクリル酸メチルまたはメタクリル酸メチルモノマーを含む中間ブロック、および

-メタクリル酸メチル、少なくとも1つのアクリル酸モノマーおよび少なくとも1つのアクリル酸メチルモノマーを含む中間ブロック。

#### 【0122】

この第2の実施形態の第2の変形形態によれば、本発明による組成物に使用されるポリマーは、以下を含み得る： 10

-T<sub>g</sub>が20℃と40℃の間、例えば、T<sub>g</sub>が21℃から39℃であり、アクリル酸イソボルニル/メタクリル酸イソブチル/アクリル酸2-エチルヘキシルを含むコポリマーである第1ブロック

-T<sub>g</sub>が20℃以下、例えば、-65℃から-35℃の範囲であり、メタクリル酸メチルのホモポリマーである第2ブロック、および

-アクリル酸イソボルニル/メタクリル酸イソブチル/アクリル酸2-エチルヘキシルのランダムコポリマーである中間ブロック。

#### 【0123】

この第2の実施形態の第3の変形形態によれば、本発明による組成物に使用されるポリマーは、以下を含み得る： 20

-T<sub>g</sub>が20℃と40℃の間、例えば、T<sub>g</sub>が21℃から39℃であり、アクリル酸イソボルニル/アクリル酸メチル/アクリル酸のコポリマーである第1ブロック、

-T<sub>g</sub>が40℃以上、例えば、85℃から115℃の範囲であり、アクリル酸イソボルニルのホモポリマーである第2ブロック、および

-アクリル酸イソボルニル/アクリル酸メチル/アクリル酸のランダムコポリマーである中間ブロック。

#### 【0124】

前記のブロックポリマーは、本発明による組成物に、組成物の全重量に対して、0.1重量%から90重量%の範囲、好ましくは0.5重量%から50重量%の範囲、優先的には0.5重量%から30重量%の範囲の含量で存在し得る。 30

#### 【0125】

本発明による組成物はシリコンオイルを含む。

#### 【0126】

「オイル」という用語は、室温(25℃)、大気圧(760mmHg)で液体であり、皮膚、粘膜(唇)および/または外皮(爪、睫毛、眉毛または毛髪)に付けても問題のない非水性媒質を意味する。

#### 【0127】

「非揮発性オイル」という用語は、室温(25℃)、大気圧で、少なくとも1時間、皮膚の上に留まることができ、さらに、室温(25℃)、大気圧で、0.01mmHg(1.33Pa)未満の、ゼロでない蒸気圧を特に有するオイルを意味する。 40

#### 【0128】

非揮発性シリコンオイルは、好ましくは、10から10,000cSt、さらに好ましくは、10から5000cStの範囲内の粘度をもつ。

#### 【0129】

非揮発性シリコンオイルは、非揮発性ポリジメチルシロキサン(PDMS)；ペンダント状に、もしくはシリコン鎖の末端に、アルキル、アルコキシもしくはフェニル基を含み、これらの基が2から24個の炭素原子を含むポリジメチルシロキサン；フィニルシリコン、例えば、フェニルトリメチコン、フェニルジメチコン、フェニルトリメチルシロキシジフェニルシロキサン、ジフェニルジメチコンおよびジフェニルメチルジフェニルトリシロキ 50

サン;脂肪酸(特に、 $C_8 \sim C_{20}$ のもの)、脂肪アルコール(特に、 $C_8 \sim C_{20}$ のもの)またはポリオキシアルキレン(特に、ポリオキシエチレンおよび/またはポリオキシプロピレン)で修飾されたポリシロキサン;アミノシリコン;ヒドロキシル基を含むシリコン;1から12個の炭素原子を含み、その水素原子のいくらか、または全てがフッ素原子で置換されており、ペンダント状に、もしくはシリコン鎖の末端に存在するフルオロ基を含むフルオロシリコン;ならびにこれらの混合物から選択され得る。

【0130】

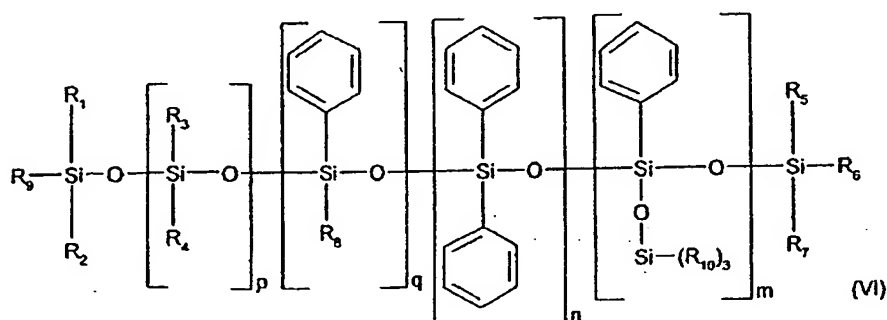
有利には、非揮発性シリコンオイルは、非揮発性フェニルシリコンオイルから選択される。

【0131】

非揮発性フェニルシリコンオイルを、下の式(VI)のフェニルシリコン:

【0132】

【化2】



【0133】

から選択することができ、式中、

- $R_1$ から $R_{10}$ は、互いに独立に、線状、環状もしくは分岐で飽和もしくは不飽和の $C_1 \sim C_{30}$ の炭化水素系の基(radical)であり、

- $m$ 、 $n$ 、 $p$ および $q$ は、互いに独立に、和「 $m+n+q$ 」が0ではないという条件で、0から900の間の整数である。

【0134】

好ましくは、和「 $m+n+q$ 」は、1と100の間である。

【0135】

好ましくは、和「 $m+n+p+q$ 」は、1と900の間、より好ましくは1と800の間である。

【0136】

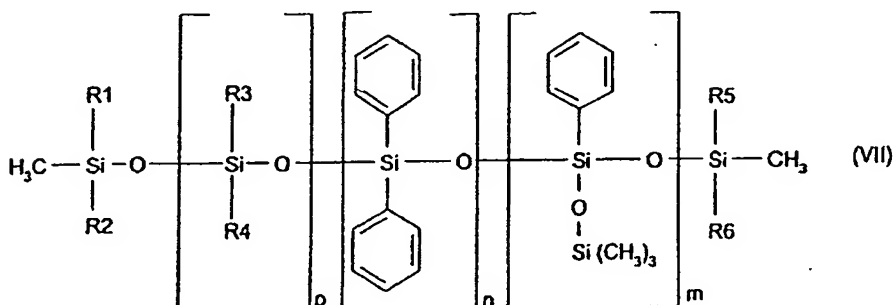
好ましくは、 $q$ は0に等しい。

【0137】

好ましくは、非揮発性フェニルシリコンオイルは、下の式(VII)のフェニルシリコン:

【0138】

【化3】



10

20

30

40

50

【0139】

から選択され、式中、

-R<sub>1</sub>からR<sub>6</sub>は、互いに独立に、線状、環状もしくは分岐状で飽和もしくは不飽和のC<sub>1</sub>~C<sub>30</sub>の炭化水素系の基であり、

- m、n、およびpは、互いに独立に、和「m+n」が1と100の間であるという条件で、0と100の間の整数である。

【0140】

好ましくは、R<sub>1</sub>からR<sub>6</sub>は、互いに独立に、線状もしくは分岐状の飽和C<sub>1</sub>~C<sub>30</sub>、特にC<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>の炭化水素系の基であり、特に、メチル、エチル、プロピルまたはブチル基である。

【0141】

R<sub>1</sub>からR<sub>6</sub>は、特に、同じであってよく、さらにメチル基であり得る。

【0142】

好ましくは、m=1または2または3で、および/あるいは、n=0、および/あるいは、p=0または1であり得る。

【0143】

フェニルシリコンオイルは、フェニルトリメチコン、フェニルジメチコン、フェニルトリメチルシロキシジフェニルシロキサン、ジフェニルジメチコンおよびジフェニルメチルジフェニルトリシロキサン、ならびにこれらの混合物から選択され得る。

【0144】

好ましくは、フェニルシリコンオイルの重量平均分子量は、500と10,000の間である。

【0145】

有利には、使用されるフェニルシリコンオイルは、25℃の粘度が5と1500mm<sup>2</sup>/s(すなわち、5から1500cSt)の間、好ましくは、5と1000mm<sup>2</sup>/s(すなわち、5から1000cSt)の間の式(VI)のフェニルシリコンオイルである。

【0146】

具体的に使用され得る非揮発性フェニルシリコンオイルには、フェニルトリメチコン、例えば、Dow CorningのDC556(22.5cSt)、Rhone-PoulencのSilbione 70663V30(28cSt)オイル、あるいは、ジフェニルジメチコン、例えば、Belsilオイル、特に、WackerのBelsil PDM 1000(1000cSt)、Belsil PDM 200(200cSt)およびBelsil PDM 20(20cSt)が含まれる。括弧内の値は25℃の粘度を表す。

【0147】

非揮発性シリコンオイルは、本発明による組成物に、非揮発性液体脂肪相の全重量に対して、30重量%から95重量%の範囲、好ましくは、40重量%から85重量%の範囲、優先的には50重量%から80重量%の範囲の含量で存在し得る。

【0148】

非揮発性シリコンオイルは、本発明による組成物に、組成物の全重量に対して、0.1重量%から70重量%の範囲、好ましくは、1重量%から50重量%の範囲、優先的には1重量%から30重量%の範囲の含量で存在し得る。

【0149】

特に好ましい一実施形態によれば、本発明の組成物の有機液体媒質は、前記のブロックポリマーの重合のための(複数種の)有機溶剤そのもの、またはその1種である、少なくとも1種の有機液体を含む。有利には、前記有機重合溶剤は、化粧品組成物の有機液体媒質の重量の主な部分を占める有機液体である。

【0150】

本発明による組成物の非揮発性液体脂肪相は、少なくとも1種の非シリコン系非揮発性オイル、特に非揮発性炭化水素系オイルもまた含み得る。好ましくは、オイル状非揮発性液体脂肪相は、巨視的には均一である、すなわち、目で見ても均一である。

【0151】

10

20

30

40

50

「炭化水素系オイル」という用語は、炭素および水素原子と、可能性として酸素または窒素原子から本質的に形成される、あるいはそれらからなり、ケイ素またはフッ素原子を含んでいないオイルを意味する。それは、アルコール、エステル、エーテル、カルボン酸、アミンおよび/またはアミド基を含み得る。

【0152】

非シリコン系非揮発性オイルは、非揮発性液体脂肪相の全重量に対して、0.1重量%から70重量%の範囲、好ましくは、0.5重量%から60重量%の範囲、優先的には1重量%から50重量%の範囲の含量で存在し得る。

【0153】

非シリコン系非揮発性オイルは、本発明による組成物に、組成物の全重量に対して、0.1重量%から60重量%の範囲、好ましくは、0.5重量%から30重量%の範囲、優先的には1重量%から20重量%の範囲の含量で存在し得る。

【0154】

使用され得る非シリコン系非揮発性オイルには、流動パラフィン(あるいは、石油ゼリー)のような非揮発性炭化水素系オイル、スクワラン、水素添加ポリイソブチレン(PARLEAMオイル)、ペルヒドロスクワレン、ミンク油、タートル油、大豆油、スイートアーモンドオイル、カロフィラムオイル、パーム油、ブドウ種油、ゴマ油、トウモロコシ油、アララオイル、ナタネ油、ヒマワリ油、綿実油、アプリコットオイル、ヒマシ油、アボガド油、ホホバ油、オリーブ油、穀物胚芽油;ラノリン酸、オレイン酸、ラウリン酸もしくはステアリン酸のエステル;脂肪エステル、特に $C_{12} \sim C_{36}$ のもの、例えば、ミリスチン酸イソプロピル、パルミチン酸イソプロピル、ステアリン酸ブチル、ラウリン酸ヘキシル、アジピン酸ジイソプロピル、イソノナン酸イソノニル、パルミチン酸2-エチルヘキシル、ラウリン酸2-ヘキシルデシル、パルミチン酸2-オクチルデシル、ミリスチン酸もしくは乳酸2-オクチルドデシル、コハク酸ビス(2-エチルヘキシル)、リンゴ酸ジイソステアリル、および、トリイソステアリン酸グリセリルもしくはジグリセリル;高級脂肪酸、特に、 $C_{14} \sim C_{22}$ のもの、例えば、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸もしくはイソステアリン酸;高級脂肪アルコール、特に、 $C_{16} \sim C_{22}$ のもの、例えば、セタノール、オレイルアルコール、リノレイルアルコール、リノレニルアルコール、イソステアリルアルコールもしくはオクチルドデカノール;ならびにこれらの混合物が含まれる。

【0155】

有利には、非シリコン系非揮発性オイルは、炭化水素、特にアルカンから選択され、例えば水素化ポリイソブテンである。

【0156】

本発明による組成物はまた、少なくとも1種の揮発性オイルを含み得る。

【0157】

「揮発性オイル」という用語は、1時間経たないうちに皮膚または唇から蒸発することができ、さらに、室温、大気圧で、特に、 $10^{-3}$ から300mmHg(0.13Paから40,000Pa)の範囲の蒸気圧を有する非水性媒質を意味する。

【0158】

本発明によれば、1種または複数の揮発性オイルが使用され得る。

【0159】

これらのオイルは、炭化水素系オイル、あるいは、ペンダント状もしくはシリコン鎖の末端にアルキルまたはアルコキシ基を任意選択で含むシリコンオイルであり得る。

【0160】

本発明で使用され得る揮発性シリコンオイルとして、2から7個のケイ素原子を含む線状もしくは環状シリコンであって、1から10個の炭素原子を含むアルキルまたはアルコキシ基を任意選択で含むシリコンを挙げることができる。本発明に使用され得る揮発性シリコンオイルとして、特に、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン、ヘプタメチルヘキシルトリ

10

20

30

40

50

シロキサン、ヘプタメチルオクチルトリシロキサン、オクタメチルトリシロキサンおよびデカメチルテトラシロキサン、ならびにこれらの混合物を挙げることができる。

【0161】

本発明で使用され得る他の揮発性オイルとして、 $C_8 \sim C_{16}$ のイソアルカンオイル(イソパラフィンとしても知られている)、例えば、イソドデカン、イソデカンおよびイソヘキサデカン、さらに、例えば、IsoparおよびPermethylの商品名で販売されているオイル、特にイソドデカン(Permethyl 99A)が特に好ましい。

【0162】

揮発性オイルは、本発明による組成物に、組成物の全重量に対して、0.1重量%から90重量%の範囲、好ましくは、1重量%から70重量%の範囲、優先的には5重量%から50重量%の範囲の含量で存在し得る。

10

【0163】

本発明の組成物は、本発明に適する前記のブロックポリマー以外に、追加のポリマー、例えば皮膜形成性ポリマーを含み得る。本発明では、「皮膜形成性ポリマー」という用語は、それ自体で、あるいは補助的な皮膜形成剤の存在で、支持物、特にケラチン質に密着する連続皮膜を形成することができるポリマーを意味する。

【0164】

本発明の組成物で使用され得る皮膜形成性ポリマーの中で特に、遊離基型および重縮合型の合成ポリマーと、天然由来のポリマー、ならびにこれらの混合物を挙げることができる。特に挙げることができる皮膜形成性ポリマーには、アクリルポリマー、ポリウレタン、ポリエステル、ポリアミド、ポリ尿素およびセルロース系ポリマー、例えばニトロセルロースが含まれる。

20

【0165】

本発明による組成物は、特に、ワックス、ペースト状脂肪物質およびガム(gum)、ならびにこれらの混合物から選択される、少なくとも幾種類かの室温で固体の脂肪物質もまた含み得る。これらの脂肪物質は、動物、植物、石油(mineral)または合成由来であり得る。

【0166】

本発明では、「ワックス」という用語は、室温(25℃)で固体であり、可逆的な固体/液体の状態変化を受け、30℃以上であり120℃までであり得る融点をもつ、親油性化合物を意味する。

30

【0167】

前記ワックスを液体状態にする(融解)ことにより、存在し得るオイルにそれを相容させ、微視的に均一な混合物とすることができるが、混合物の温度を室温に戻すと、混合物のオイル中でワックスは再結晶する。示差熱走査熱量計(DSC)、例えば、Mettler社によりDSC 30の名称で販売されている熱量計を用いてワックスの融点を測定することができる。

【0168】

前記ワックスはまた、0.05MPaから15MPaの範囲、好ましくは、6MPaから15MPaの範囲の硬度をもち得る。硬度は、Rheo社によりTA-Xt2iの名称で販売されており、0.1mm/sの測定速度で移動し、侵入深さ0.3mmまでワックスに押し込まれる直径2mmのステンレス鋼シリンダを装備するテクスチャ測定装置(texturometer)を用いて20℃で測定される、圧縮力を測定することにより求められる。

40

【0169】

前記ワックスは炭化水素系ワックス、フッ素系ワックスおよび/またはシリコンワックスであってよく、植物、石油、動物および/または合成由来であってよい。特に、前記ワックスは25℃以上、より好ましくは45℃以上の融点をもつ。

【0170】

本発明の組成物で使用され得るワックスとして、蜜蝋、カルナバワックスまたはカンデリラワックス、パラフィン、マイクロクリスタリンワックス、セレシンもしくはオゾケイト、合成ワックス、例えば、ポリエチレンワックスもしくはフィッシャー-トロプシュ

50

ワックス、および、シリコンワックス、例えば16から45個の炭素原子を含む、アルキルもしくはアルコキシジメチコンを挙げることができる。

【0171】

ガムは通常、高分子量のポリジメチルシロキサン(PDMS)またはセルロースガムまたは多糖であり、ペースト状物質は通常、炭化水素系化合物、例えば、ラノリンとその誘導体、またはPDMSである。

【0172】

固体物質の性質と量は、望みの機械的性質とテクスチャによる。目安として、本発明の組成物は、組成物の全重量に対して、0.1重量%から50重量%、より好ましくは、1重量%から30重量%のワックスを含み得る。

【0173】

本発明による組成物はまた、当業者によく知られている、水溶性染料、ならびに、微粉色素、例えば顔料、真珠光沢箔(nacre)およびフレークから選択される1種または複数の色素も含み得る。色素は、組成物の重量に対して、0.01重量%から50重量%、好ましくは、0.01重量%から30重量%の範囲の含量で、組成物中に存在し得る。

【0174】

「顔料」という用語は、生理学的媒質に不溶であり、また組成物を着色するための、白色または有色で任意の形状の無機または有機粒子を意味すると理解されるべきである。

【0175】

「真珠光沢箔」という用語は、特定の貝類によりそれらの貝殻に特に作り出されるか、あるいは、代わりに合成される、任意の形状の虹色粒子を意味すると理解されるべきである。

【0176】

顔料は、白色または有色であり、かつ無機および/または有機物であり得る。特に挙げることができる無機顔料には、任意選択で表面処理されている二酸化チタン、酸化ジルコニウムまたは酸化セリウム、および酸化亜鉛、酸化鉄(黒、黄色または赤)、あるいは、酸化クロム、マンガンバイオレット、ウルトラマリンプール、クロム水和物および鉄(III)ブルー、ならびに金属粉末、例えばアルミニウム粉末または銅粉末がある。

【0177】

挙げることができる有機顔料には、カーボンブラック、D&Cタイプの顔料、およびコチニールカルミンまたはバリウム、ストロンチウム、カルシウムまたはアルミニウム系のレーキがある。

【0178】

天然または合成の、有機または無機の基体(substrate)、例えば、ガラス、アクリル樹脂、ポリエステル、ポリウレタン、ポリエチレンテレフタレート、セラミックまたはアルミナからなり、前記基体が、金属物質、例えば、アルミニウム、金、銀、白金、銅またはブロンズにより、あるいは金属酸化物、例えば、酸化チタン、酸化鉄、または酸化クロム、ならびにこれらの混合物により、被覆されているか、または被覆されていない粒子のような、ある効果をもつ顔料もまた挙げることができる。

【0179】

真珠光沢顔料は、チタン、もしくはオキシ塩化ビスマスにより被覆されたマイカのような白色真珠光沢顔料、酸化鉄により被覆されたチタンマイカ、特に鉄(III)ブルーまたは酸化クロムにより被覆されたチタンマイカ、前記のタイプの有機顔料により被覆されたチタンマイカのような有色真珠光沢顔料、さらにオキシ塩化ビスマス系の真珠光沢顔料から選択され得る。干渉顔料、特に液晶顔料または多層顔料もまた使用され得る。

【0180】

水溶性染料は、例えば、ビートルートジュース(beetroot juice)またはメチレンブルーである。

【0181】

本発明による組成物はまた、1種または複数のフィラーを、特に、組成物の全重量に対

10

20

30

40

50



して、0.01重量%から50重量%の範囲、好ましくは、0.01重量%から30重量%の範囲の含量で含み得る。「フィラー」という用語は、組成物が製造される温度に関係なく、組成物の媒質に溶けない、無色または白色で、任意の形状の無機または合成粒子を意味すると理解されるべきである。これらのフィラーは、特に、組成物のレオロジーまたはテクスチャを変えるのに役立つ。

#### 【0182】

フィラーは、結晶学的形態(例えば、リーフレット(leaflet)、立方、六方、斜方など)に関係なく、任意の形状、小板状、球状または長方形状の無機または有機物であり得る。タルク、マイカ、シリカ、カオリン、ポリアミド(Nylon(登録商標))粉末(AtochemのOrgasol(登録商標))、ポリ-β-アラニン粉末およびポリエチレン粉末、テトラフルオロエチレンポリマー(Teflon(登録商標))粉末、ラウロイルリシン、デンプン、窒化ホウ素、中空ポリマーマイクロスフィア、例えば、ポリ塩化ビニリデン/アクリロニトリルのもの、例えば、Expancel(登録商標)(Nobel Industrie)、またはアクリル酸コポリマー(Dow Corning社のPolytrap(登録商標))およびシリコン樹脂のマイクロビーズ(例えば、ToshibaのTospeals(登録商標))、エラストマー的ポリオルガノシロキサン粒子、沈降炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸水素マグネシウム、ヒドロキシアパタイト、中空シリカマイクロスフィア(MaprecosのSilica Beads(登録商標))、ガラスまたはセラミックのマイクロカプセル、ならびに、8から22個の炭素原子、好ましくは12から18個の炭素原子を含む有機カルボン酸から誘導される金属石鹸、例えば、亜鉛、マグネシウムまたはリチウムのステアリン酸塩、ラウリン酸亜鉛またはミリスチン酸マグネシウムを挙げることができる。

#### 【0183】

本発明の組成物は、水、あるいは、水と(複数の)親水性有機溶剤、例えば、アルコール、特に2から5個の炭素原子を含む線状または分岐低級1価アルコール、例えば、エタノール、イソプロパノールもしくはn-プロパノール、および、ポリオール、例えば、グリセロール、ジグリセロール、プロピレングリコール、ソルビトールもしくはペンチレングリコールとポリエチレングリコール、または親水性C<sub>2</sub>エステル、C<sub>2</sub>~C<sub>4</sub>アルデヒドとの混合物を含む、親水性媒質を含み得る。

#### 【0184】

水、あるいは、水と親水性有機溶剤との混合物は、本発明による組成物に、組成物の全重量に対して、0.1重量%から99重量%、好ましくは10重量%から80重量%の範囲の含量で存在し得る。

#### 【0185】

本発明による組成物はまた、化粧品に一般に使用される成分、例えば、ビタミン、増粘剤、微量元素、柔軟剤、金属イオン遮閉剤、香料、酸性化剤または塩基性化剤、保存剤、日焼け止め剤、界面活性剤、抗酸化剤、脱毛防止剤、フケ防止剤および噴射剤、あるいは、これらの混合物も含み得る。

#### 【0186】

当分野の技術者は、言うまでもなく、対応する本発明による組成物の利点のある特性が、想定される添加により悪影響を受けないか、実質的に受けないように、これ、またはこれらの任意選択の追加の化合物、および/または、それらの量を選択するように注意を払うであろう。

#### 【0187】

本発明による組成物は特に、懸濁液、分散体、溶液、ゲル、エマルジョン、殊に、水中油(o/w)エマルジョン、油中水(w/o)エマルジョン、または多重エマルジョン(W/O/Wまたはポリオール/O/WまたはO/W/Oエマルジョン)の形態、クリーム、ムース、スティック、ベシクル分散体、殊に、イオン性または非イオン性脂質のもの、2相または多相ローション、スプレ、粉末、ペースト、特に、ソフトペースト(特に、円錐/平板型で10分後に測定して、200s<sup>-1</sup>の剪断速度の下で、25℃の動粘度が約0.1から40Pa・sであるペースト)の形態であり得る。組成物は無水であってよく、例えば、それは無水のスティックまたはペーストであり得る。組成物はリーブイン(leave-in)組成物であり得る。

【0188】

当業者は、一般的な知識に基づいて、第1に、使用される構成成分の性質、特に支持物へのそれらの溶解性と、第2に、その組成物の目指す用途とを考慮して、適切な提供形態と、その調製方法を選択するであろう。

【0189】

別の態様によれば、本発明はまた、

i)少なくとも1つの区画を定める容器であって、閉じる部材により閉じられる前記容器；および

ii)前記区画内に入れられた組成物であって、前記請求項のいずれか一項に従う前記組成物

を備える化粧品アセンブリにも関する。

【0190】

前記容器は適当な形態であってよい。それは、特に、ボトル、チューブ、ジャー、ケース、ボックス、サッシュまたはカーテンの形態であり得る。

【0191】

閉じる部材は、可動式ストッパ、蓋、キャップ、切り取りストリップまたはカプセル、特に、容器に取り付けられた本体とその本体に屈曲性をもって結合するカバーキャップとを備えるタイプのものであり得る。それはまた、容器を選択的に閉じる部材、特にポンプ、バルブまたは蝶型弁(flap valve)の形態でもあり得る。

【0192】

容器をアプリケーター、特に、撚られたワイヤにより保持される剛毛の配列を含むブラシの形態と組み合わせてもよい。このような撚りブラシは、特に、米国特許第4,887,622号に記載されている。アプリケーターはまた、特に成形により得られる複数の塗布部材を含む櫛の形態でもあり得る。このような櫛は、例えば、特許FR 2 796 529に記載されている。アプリケーターは、例えば、特許FR 2 722 380に記載される細かいブラシの形態であり得る。アプリケーターは発泡体またはエラストマーのブロック、フェルト、またはスパチュラの形態であり得る。アプリケーターは、取り付けられていない(タフトまたはスポンジ)ことも、あるいは、例えば、米国特許第5,492,426号に記載されるように、閉じる部材に付いた棒にしっかりと固定されていることもあり得る。アプリケーターは、例えば、特許FR 2 761 959に記載されるように、容器にしっかりと固定されていてもよい。

【0193】

製品は直接容器に入れても、または間接的であってもよい。例として、含浸させた支持体、特にワイプまたはパッドの形態に製品を準備し、ボックスまたはサッシュに(1個ずつ、あるいはまとめて)並べることができる。製品を組み入れるこのような支持体は、例えば、特許出願W0 01/03538に記載されている。

【0194】

閉じる部材は、ネジにより容器に連結されていてもよい。別法として、閉じる部材と容器との間の連結は、ネジによる以外に、特に、差込機構を通じて、クリック止め、グリップング、ウェルディング、ボンディングにより、または磁気の引力により行われる。「クリック止め」という用語は具体的には、ある部分、特に閉じる部材のある部分の弾性変形により材料をビーズまたはコードが横切り、その後、ビードまたはコードが横切った後で前記部分が弾性的に強制されていない位置に戻ることを含むシステムを意味する。

【0195】

容器は、少なくとも部分的に熱可塑性材料から製造され得る。挙げることができる熱可塑性材料の例には、ポリプロピレンまたはポリエチレンが含まれる。

【0196】

別法として、容器は熱可塑性材料でないもの、特に、ガラスまたは金属(または合金)で製造される。

【0197】

容器は硬い壁面、あるいは変形し得る壁面、特にチューブ、またはチューブ状ボトルの

10

20

30

40

50

形態のものをもち得る。

【0198】

容器は、組成物の分取または分取を容易にする手段を備え得る。例として、容器は、組成物が容器内の正の圧力に応じて出て行くことができるように、変形し得る壁面を有していてもよく、この正の圧力は容器の壁面を弾性的(または非弾性的)に押しつぶすことにより発生する。別法として、特に製品がスティックの形態である場合、製品をピストン機構により押し出すことができる。やはりスティックの場合、特にメイクアップ製品(リップスティック、ファンデーションなど)では、容器が、ある機構、特に、ラック(rack)機構、ネジ付き棒機構または螺旋溝機構を備えていて、その開口部の方向にスティックを動かすことができるようになっていてもよい。このような機構は、例えば、特許FR 2 806 273 または特許FR 2 775 566に記載されている。液体製品に対するこのような機構は、特許FR 2 727 609に記載されている。

10

【0199】

容器は、組成物を含む少なくとも1つのハウジングを定める基部と、蓋、特に基部に屈曲性をもって結合し、少なくとも部分的に前記基部を覆うことができる蓋とを有するカートンからなっている。このようなカートンは、例えば、特許出願W0 03/018423あるいは特許FR 2 791 042に記載されている。

【0200】

容器には、容器の開口部に配置された液切り器具(drainер)を装備することができる。このような液切り器具はアプリケーションと、できれば、それをしっかりと固定しているかもしれない棒とをめぐうことを可能にする。このような液切り器具は、例えば、特許FR 2 792 618に記載されている。

20

【0201】

組成物は、容器内で大気圧(室温で)であることも、あるいは、特にプロペラントガス(エーロゾル)により、加圧されていることもある。後者の場合には、容器に(エーロゾルで使用されるタイプの)バルブが装備される。

【0202】

上で引用した特許または特許出願の内容は、参照として本特許出願に組み込まれる。

【0203】

本発明は下記の実施例により、さらに詳細に例示される。

30

【実施例1】

【0204】

ポリ(アクリル酸イソボルニル/メタクリル酸イソボルニル/アクリル酸2-エチルヘキシル)ポリマーの調製

100gのイソドデカンを用いた1リットルの反応器に入れ、次に、室温(25℃)から90℃まで、1時間かけて温度を上げる。

【0205】

次に、105gのアクリル酸イソボルニル、105gのメタクリル酸イソボルニル、110gのイソドデカンおよび1.8gの2,5-ビス(2-エチルヘキサノイルペルオキシ)-2,5-ジメチルヘキサン(Akzo NobelのTrigonox(登録商標)141)を、90℃で1時間かけて加える。

40

【0206】

混合物を90℃に1時間30分保つ。

【0207】

次に、90gのアクリル酸2-エチルヘキシル、90gのイソドデカンおよび1.2gの2,5-ビス(2-エチルヘキサノイルペルオキシ)-2,5-ジメチルヘキサンを、やはり90℃で30分間かけて前記の混合物に加える。

【0208】

混合物を90℃に3時間保ち、次に、冷却する。

【0209】

50%のポリマー活性物質をイソドデカン中に含む溶液を得る。

50

# 【0210】

T<sub>g</sub>が110℃のポリ(アクリル酸イソボルニル/メタクリル酸イソボルニル)第1ブロック、T<sub>g</sub>が-70℃のポリアクリル酸2-エチルヘキシルの第2ブロック、および、アクリル酸イソボルニル/メタクリル酸イソボルニル/アクリル酸2-エチルヘキシルのランダムポリマーである中間ブロックを備えるポリマーを得る。

# 【0211】

このポリマーは、103,900の重量平均分子量と21,300の数平均分子量、すなわち、4.89の多分散度Iをもつ。

# 【実施例2】

# 【0212】

以下の組成のリップスティックを調製した：

イソドデカン中50重量%の実施例1のブロックポリマー	65g
水素添加ポリイソブチレン(PARLEAMオイル)	2.1g
オクチルドデカノール	0.9g
フェニルシリコンオイル(Dow Corning 556C)	27.8g
ポリビニルピロリドン/エイコセンコポリマー(ISPのAntaron V220)	1.2g
顔料	3g

# 【0213】

前記のオクチルドデカノール、シリコンオイル、PARLEAMオイル、ショ糖酢酸イソ酪酸エステル、および、ポリビニルピロリドン/エイコセンコポリマーを、約60℃で加熱しながら合わせて混合する。すり潰された顔料着色混合物を、この混合物を3本ロールミルで3回ひくことにより、この混合物を用いて作る。

# 【0214】

次に、すり潰された着色混合物、イソドデカンとブロックポリマーを、室温で合わせて混合し、ここで、シリカを最後に加える。次に、配合物を漏れない加熱ボトルに入れる。

# 【0215】

次に、このリップスティックで得られるメイクアップ皮膜の耐移行性を、以下の手順を用いて評価した：

# 【0216】

その面的一方に接着性があり、密度が33kg/m<sup>3</sup>のポリエチレン発泡体(Joint Technique Lyonnais Ind社からRE40x70EP3の名称で販売されている)の支持体(40mmx70mmの長方形で、厚さ3mm)を、支持体の表面が33±1℃の温度に保たれるように、40℃の温度に保たれたホットプレート上で加熱する。

# 【0217】

支持体がホットプレート上にある状態で、細かいブラシを用いて組成物が約15μm乗るように組成物を塗り付けることにより、組成物を支持体の非接着面全体に付着させ、次に、支持体を30分間放置して乾燥する。

# 【0218】

乾燥後、支持体を、ネジピッチを備える直径20mmのアンビル(anvil)上に、その接着面で貼り付ける。次に、支持体/堆積層のアセンブリを直径18mmのパンチを用いて切り抜く。次に、そのアンビルを、引張試験機(Someco社のImada DPS-20)を装備するプレス(Someco社のStatif Manuel Imada SV-2)にネジで固定する。

# 【0219】

80g/m<sup>2</sup>の白色フォトコピー用紙をプレス台に置き、次に、その紙に、支持体/堆積層のアセンブリを2.5kgの圧力で30秒間押し付ける。支持体/堆積層のアセンブリを除いた後、堆積層のいくらかが紙に移行する。次に、紙の上に移行した堆積層の色を、Minolta CR300色彩計を用いて測定し、色を、L<sup>\*</sup>、a<sup>\*</sup>、b<sup>\*</sup>の表色パラメータにより特徴づける。使用された無垢の紙の色の表色パラメータL<sup>\*</sup><sub>0</sub>、a<sup>\*</sup><sub>0</sub>、b<sup>\*</sup><sub>0</sub>を求める。

# 【0220】

次に、無垢の紙の色に対する、移行した堆積層の色との間の色差ΔE1を、次の関係式に

10

20

30

40

50

より求める。

【0221】

【数2】

$$\Delta E1 = \sqrt{(L^* - L_0^*)^2 + (a^* - a_0^*)^2 + (b^* - b_0^*)^2}$$

【0222】

さらに、全移行の基準を、組成物が約15 $\mu$ m乗るように細かいブラシを用いて組成物を塗り付けて、前に使用されたものと同じ紙の上に室温(25℃)で組成物を直接付着させることにより調製し、次に、堆積層を室温(25℃)に30分間放置して乾燥する。乾燥後、全移行の基準色に対応する、紙の上にある堆積層の色の表色パラメータ、 $L^{*}$ 、 $a^{*}$ および $b^{*}$ を直接求める。使用された無垢の紙の色の表色パラメータ、 $L^{*}_0$ 、 $a^{*}_0$ および $b^{*}_0$ を求める。

10

【0223】

次に、無垢の紙の色に対する、全移行の基準色との間の色差 $\Delta E2$ を、次の関係式により求める。

【0224】

【数3】

$$\Delta E2 = \sqrt{(L^{*'} - L_0^{*'})^2 + (a^{*'} - a_0^{*'})^2 + (b^{*'} - b_0^{*'})^2}$$

20

【0225】

パーセンテージで表された組成物の移行は、次の比に等しい：

$$100 \times \Delta E1 / \Delta E2$$

【0226】

測定は続けて4つの支持体について実施され、移行値は、4つの支持体で得られた4つの測定値の平均に対応する。

【0227】

実施例2のリップスティックは、移行が、18%±2%である皮膜を形成する。

【実施例3】

30

【0228】

本発明に含まれないが、下の組成をもつリップスティックを調製した：

イソドデカン中50重量%の実施例1のブロックポリマー	65g
水素添加ポリイソブチレン(PARLEAMオイル)	27.8g
オクタドデカノー	0.9g
フェニルシリコンオイル(Dow Corning 556C)	2.1g
ポリビニルピロリドン/エイコセンコポリマー(ISPのAntaron V220)	1.2g
顔料	3g

【0229】

実施例2のリップスティックと比べて、このリップスティックでは、非揮発性シリコンオイルの含量がずっと少なく(27.8%に対して2.1%)、PARLEAMオイルの含量がずっと多い(2.1%に対して27.8%)。

40

【0230】

このリップスティックで得られる皮膜では、実施例2に記載されたものと同じ手順によって測定して、耐移行性は54%±1%である。このように、このリップスティックは、本発明による実施例2のリップスティックより、耐移行性で劣っている。

---

フロントページの続き

(72)発明者 グザヴィエ・ブラン

フランス・75015・パリ・リュ・ドウ・スタエル・24

(72)発明者 ヴェロニク・フェラーリ

フランス・94700・メゾナーザルフォール・リュ・サン・ジョルジュ・12

Fターム(参考) 4C083 AA081 AA121 AC011 AC021 AC241 AC251 AC341 AC342 AC371 AC421

AD022 AD072 AD091 AD092 AD151 AD152 AD611 BB01 BB41 BB42

BB43 BB45 BB46 BB47 BB48 CC11 CC13 CC31 DD05 DD08

DD11 DD22 DD23 DD31 DD32 DD33 DD34 DD39 DD41 EE07

FF06

**Cosmetic composition comprising a block polymer and a  
non-volatile silicone oil**

The present invention relates to a cosmetic composition comprising a particular block polymer and a non-volatile silicone oil intended to be applied to human keratin materials, for instance the skin, the lips, the eyelashes, the eyebrows, the nails and the hair. The composition is more particularly intended to be applied to the skin or the lips.

The composition according to the invention may be a makeup composition or a care composition for keratin materials, in particular for the skin and the lips, and preferably a makeup composition.

The makeup composition may be a lip makeup product (lipstick), a foundation, an eyeshadow, a makeup rouge, a concealer product, an eyeliner, a body makeup product, a mascara, a nail varnish or a hair makeup product.

The care composition may be a body and facial skin care product, especially an antisun product or a skin-colouring product (such as a self-tanning product). The composition may also be a haircare product, especially for holding the hairstyle or shaping the hair.

Lipstick and foundation compositions are commonly used to give the lips or the skin, and especially the face, an aesthetic colour. These makeup products generally contain fatty phases such as waxes and oils, pigments and/or fillers and optionally

additives, for instance cosmetic or dermatological active agents.

When they are applied to the skin, these compositions have the drawback of transferring, i.e. of becoming at least partially deposited, and leaving marks, on certain supports with which they may come into contact and especially a glass, a cup, a cigarette, an item of clothing or the skin. This results in mediocre persistence of the applied film, making it necessary to regularly renew the application of the foundation or lipstick composition. Moreover, the appearance of these unacceptable marks, especially on blouse collars, may put certain women off using this type of makeup.

"Transfer-resistant" lip and skin makeup compositions are thus sought, which have the advantage of forming a deposit that does not become at least partially deposited onto the supports with which they come into contact (glass, clothing, cigarette or fabric).

The known transfer-resistant compositions are generally based on silicone resins and volatile silicone oils, but these compositions have the drawback of leaving on the skin and the lips, after evaporation of the volatile silicone oils, a deposit that gives the user a sensation of dryness and tautness: the makeup deposit thus becomes uncomfortable over time.



Furthermore, certain silicone resins may form a tacky makeup deposit and thus render the makeup even more uncomfortable.

To reduce the uncomfortable effect of the makeup, it is possible to add non-volatile hydrocarbon-based oils, for instance polyisobutylene, but it is then found that, by using only non-volatile hydrocarbon-based oils, the transfer-resistance property of the makeup is altered.

The aim of the present invention is thus to provide a cosmetic composition that has good transfer-resistance properties and that forms a deposit on keratin materials, in particular on the skin or the lips, which is comfortable over time.

The inventors have discovered that it is possible to obtain such a composition by using a particular block polymer combined with a non-volatile silicone oil present in a sufficient amount.

More specifically, one subject of the present invention is thus a cosmetic composition comprising a block polymer and a cosmetically acceptable organic liquid medium containing a non-volatile liquid fatty phase, characterized in that:

- the block polymer is a film-forming linear ethylenic polymer, and
- the non-volatile liquid fatty phase comprises at least 30% by weight, relative to the total weight of

the non-volatile liquid fatty phase, of non-volatile silicone oil.

Advantageously, the block polymer is free of styrene.

More advantageously, the block polymer is non-elastomeric.

More preferably, the block polymer comprises at least one first block and at least one second block that have different glass transition temperatures ( $T_g$ ), the said first and second blocks being connected together via an intermediate block comprising at least one constituent monomer of the first block and at least one constituent monomer of the second block.

Preferably, the polymer has a polydispersity index  $I$  of greater than 2.

Preferably also, the first and second blocks are mutually incompatible.

The composition according to the invention makes it possible to obtain a deposit, especially a makeup deposit, on keratin materials, in particular on the skin or the lips, which has good transfer-resistance properties, without any sensation of dryness, tautness or tack: the deposit thus obtained is therefore comfortable for the user to wear over time.

A subject of the invention is also a process for making up keratin materials, in particular the skin or the lips, comprising the application to the keratin

materials, in particular to the skin or the lips, of a composition as defined above.

A subject of the invention is also the use of a composition as defined above to obtain a deposit on keratin materials, in particular on the skin or the lips, which has transfer-resistance properties and which is comfortable over time.

A subject of the invention is also the use, in a cosmetic composition comprising a cosmetically acceptable organic liquid medium containing a non-volatile liquid fatty phase:

- of a film-forming linear block ethylenic polymer, and
- of a non-volatile silicone oil present in a content of at least 30% by weight, relative to the total weight of the non-volatile liquid fatty phase,

to obtain a deposit on keratin materials, in particular on the skin or the lips, which has transfer-resistance properties and which is comfortable over time.

The term "cosmetically acceptable organic liquid medium" means a medium comprising at least one organic compound that is liquid at room temperature (25°C) and atmospheric pressure (10<sup>5</sup> Pa) and that is compatible with keratin materials, especially the skin or the lips, such as the organic solvents or oils commonly used in cosmetic compositions.

The block polymer of the composition according to the invention is a film-forming linear

block ethylenic polymer.

The term "ethylenic polymer" means a polymer obtained by polymerization of monomers comprising an ethylenic unsaturation.

The term "block polymer" means a polymer comprising at least two different blocks and preferably at least three different blocks.

The polymer is a polymer of linear structure. In contrast, a polymer of non-linear structure is, for example, a polymer of branched structure, of starburst or grafted form, or the like.

The term "film-forming polymer" means a polymer capable of forming, by itself or in the presence of a film-forming auxiliary agent, a continuous film that adheres to a support, especially to keratin materials.

The composition according to the invention advantageously comprises a block polymer comprising at least one first block and at least one second block, which are preferably mutually incompatible, and which have different glass transition temperatures ( $T_g$ ), the said first and second blocks being connected together via an intermediate block comprising at least one constituent monomer of the first block and at least one constituent monomer of the second block.

It is pointed out that, in the text hereinabove and hereinbelow, the terms "first" and

"second" blocks do not in any way condition the order of the said blocks in the structure of the polymer.

The term "at least one block" means one or more blocks.

The term "mutually incompatible blocks" means that the blend formed from the polymer corresponding to the first block and from the polymer corresponding to the second block is not miscible in the organic liquid that is the majority amount by weight of the organic liquid medium of the composition, at room temperature (25°C) and atmospheric pressure ( $10^5$  Pa), for a polymer blend content of greater than or equal to 5% by weight, relative to the total weight of the blend (polymers and solvent), it being understood that:

- i) the said polymers are present in the blend in a content such that the respective weight ratio ranges from 10/90 to 90/10, and
- ii) each of the polymers corresponding to the first and second blocks has an average (weight-average or number-average) molecular mass equal to that of the block polymer  $\pm 15\%$ .

In the case where the organic liquid medium comprises a mixture of organic liquids, and should two or more organic liquids be present in identical mass proportions, the said polymer blend is immiscible in at least one of them.

Needless to say, in the case where the

organic liquid medium comprises only one organic liquid, this liquid is the majority organic liquid.

Advantageously, the majority organic liquid of the composition is the organic solvent for polymerization of the block polymer or the majority organic solvent of the mixture of organic solvents for polymerization of the block polymer.

The intermediate block is a block comprising at least one constituent monomer of the first block and at least one constituent monomer of the second block of the polymer and makes it possible to "compatibilize" these blocks.

Preferably, the polymer used in the composition according to the invention does not comprise any silicon atoms in its skeleton. The term "skeleton" means the main chain of the polymer, as opposed to the pendent side chains.

Preferably, the polymer used in the composition according to the invention is not water-soluble, i.e. the polymer is not soluble in water or in a mixture of water and of linear or branched lower monoalcohols containing from 2 to 5 carbon atoms, for instance ethanol, isopropanol or n-propanol, without pH modification, at an active material content of at least 1% by weight, at room temperature (25°C).

Advantageously, the block polymer used according to the invention is present in the organic

liquid medium of the composition.

Preferably, the polymer used in the composition according to the invention is not an elastomer.

The term "non-elastomeric polymer" means a polymer which, when it is subjected to a constraint intended to stretch it (for example by 30% relative to its initial length), does not return to a length substantially identical to its initial length when the constraint ceases.

More specifically, the term "non-elastomeric polymer" denotes a polymer with an instantaneous recovery  $R_i < 50\%$  and a delayed recovery  $R_{2h} < 70\%$  after having been subjected to a 30% elongation. Preferably,  $R_i$  is  $< 30\%$  and  $R_{2h} < 50\%$ .

More specifically, the non-elastomeric nature of the polymer is determined according to the following protocol:

A polymer film is prepared by pouring a solution of the polymer in a Teflon-coated mould, followed by drying for 7 days in an environment conditioned at  $23 \pm 5^\circ\text{C}$  and  $50 \pm 10\%$  relative humidity.

A film about 100  $\mu\text{m}$  thick is thus obtained, from which are cut rectangular specimens (for example using a punch) 15 mm wide and 80 mm long.

This sample is subjected to a tensile stress using a machine sold under the reference Zwick, under

the same temperature and humidity conditions as for the drying.

The specimens are pulled at a speed of 50 mm/min and the distance between the jaws is 50 mm, which corresponds to the initial length ( $l_0$ ) of the specimen.

The instantaneous recovery  $R_i$  is determined in the following manner:

- the specimen is pulled by 30% ( $\epsilon_{\max}$ ), i.e. about 0.3 times its initial length ( $l_0$ )
- the constraint is released by applying a return speed equal to the tensile speed, i.e. 50 mm/min, and the residual elongation of the specimen is measured as a percentage, after returning to zero constraint ( $\epsilon_i$ ).

The percentage instantaneous recovery ( $R_i$ ) is given by the following formula:

$$R_i = (\epsilon_{\max} - \epsilon_i) / \epsilon_{\max} \times 100$$

To determine the delayed recovery, the percentage residual elongation of the specimen ( $\epsilon_{2h}$ ) is measured.

The percentage delayed recovery ( $R_{2h}$ ) is given by the following formula:

$$R_{2h} = (\epsilon_{\max} - \epsilon_{2h}) / \epsilon_{\max} \times 100$$



Purely as a guide, a polymer according to one embodiment of the invention has an instantaneous recovery  $R_i$  of 10% and a delayed recovery  $R_{2h}$  of 30%.

Preferably, the block polymer used in the compositions according to the invention has a polydispersity index  $I$  of greater than 2.

The polydispersity index  $I$  of the polymer is equal to the ratio of the weight-average mass  $M_w$  to the number-average mass  $M_n$ .

The weight-average molar mass ( $M_w$ ) and number-average molar mass ( $M_n$ ) are determined by gel permeation liquid chromatography (THF solvent, calibration curve established with linear polystyrene standards, refractometric detector).

The weight-average mass ( $M_w$ ) of the polymer used in the composition according to the invention is preferably less than or equal to 300 000; it ranges, for example, from 35 000 to 200 000 and better still from 45 000 to 150 000.

The number-average mass ( $M_n$ ) of the polymer used in the composition according to the invention is preferably less than or equal to 70 000; it ranges, for example, from 10 000 to 60 000 and better still from 12 000 to 50 000.

The polydispersity index of the polymer used in the composition according to the invention is greater than 2, for example greater than 2 and less

than or equal to 9, preferably greater than or equal to 2.5, for example ranging from 2.5 to 8, and better still greater than or equal to 2.8, especially from 2.8 to 6.

Each block of the polymer used in the composition according to the invention is derived from one type of monomer or from several different types of monomer.

This means that each block may consist of a homopolymer or a copolymer; this copolymer constituting the block may in turn be random or alternating.

Advantageously, the intermediate block comprising at least one constituent monomer of the first block and at least one constituent monomer of the second block of the polymer is a random polymer.

Preferably, the intermediate block is derived essentially from constituent monomers of the first block and of the second block.

The term "essentially" means at least 85%, preferably at least 90%, better still 95% and even better still 100%.

Advantageously, the intermediate block has a glass transition temperature  $T_g$  that is between the glass transition temperatures of the first and second blocks.

The glass transition temperatures indicated for the first and second blocks may be theoretical  $T_g$

values determined from the theoretical Tg values of the constituent monomers of each of the blocks, which may be found in a reference manual such as the Polymer Handbook, 3rd Edition, 1989, John Wiley, according to the following relationship, known as Fox's law:

$$1/T_g = \sum_i (w_i/T_{g_i}),$$

$w_i$  being the mass fraction of the monomer  $i$  in the block under consideration and  $T_{g_i}$  being the glass transition temperature of the homopolymer of the monomer  $i$ .

Unless otherwise indicated, the Tg values indicated for the first and second blocks in the present patent application are theoretical Tg values.

Advantageously, the first and second blocks of the polymer are such that the difference between the glass transition temperatures of the first and second blocks is generally greater than 10°C, preferably greater than 20°C and better still greater than 30°C.

In particular, the first block may be chosen from:

- a) a block with a Tg of greater than or equal to 40°C,
  - b) a block with a Tg of less than or equal to 20°C,
  - c) a block with a Tg of between 20 and 40°C,
- and the second block can be chosen from a category a), b) or c) different from the first block.

In the present invention, the expression:

"between ... and ..." is intended to denote a range of values for which the limits mentioned are excluded, and "from ... to ..." and "ranging from ... to ..." are intended to denote a range of values for which the limits are included.

a) Block with a Tg of greater than or equal to 40°C

The block with a Tg of greater than or equal to 40°C has, for example, a Tg ranging from 40 to 150°C, preferably greater than or equal to 50°C, for example ranging from 50°C to 120°C and better still greater than or equal to 60°C, for example ranging from 60°C to 120°C.

The block with a Tg of greater than or equal to 40°C may be a homopolymer or a copolymer.

In the case where this block is a homopolymer, it is derived from a monomer whose homopolymer has a glass transition temperature of greater than or equal to 40°C.

In the case where the first block is a copolymer, it may be totally or partially derived from one or more monomers, the nature and concentration of which are chosen such that the Tg of the resulting copolymer is greater than or equal to 40°C. The copolymer may comprise, for example:

- monomers whose homopolymer has a Tg value of greater than or equal to 40°C, for example a Tg ranging from 40 to 150°C, preferably greater than or equal to 50°C, for

example ranging from 50°C to 120°C and better still greater than or equal to 60°C, for example ranging from 60°C to 120°C, and

- monomers whose homopolymer has a Tg value of less than 40°C, chosen from monomers whose homopolymer has a Tg of between 20 and 40°C and/or monomers whose homopolymer has a Tg of less than or equal to 20°C, for example a Tg ranging from -100 to 20°C, preferably less than 15°C, especially ranging from -80°C to 15°C and better still less than 10°C, for example ranging from -50°C to 0°C, as described later.

The monomers whose homopolymer has a glass transition temperature of greater than or equal to 40°C are chosen, preferably, from the following monomers, also known as the main monomers:

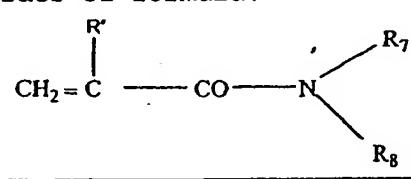
- methacrylates of formula  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{COOR}_1$

in which  $\text{R}_1$  represents a linear or branched unsubstituted alkyl group containing from 1 to 4 carbon atoms, such as a methyl, ethyl, propyl or isobutyl group or  $\text{R}_1$  represents a  $\text{C}_4$  to  $\text{C}_{12}$  cycloalkyl group,

- acrylates of formula  $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COOR}_2$

in which  $\text{R}_2$  represents a  $\text{C}_4$  to  $\text{C}_{12}$  cycloalkyl group such as an isobornyl group or a tert-butyl group,

- (meth)acrylamides of formula:



in which  $R_7$  and  $R_8$ , which may be identical or different, each represent a hydrogen atom or a linear or branched  $C_1$  to  $C_{12}$  alkyl group such as an n-butyl, t-butyl, isopropyl, isohexyl, isooctyl or isononyl group; or  $R_7$  represents H and  $R_8$  represents a 1,1-dimethyl-3-oxobutyl group,

and  $R'$  denotes H or methyl. Examples of monomers that may be mentioned include N-butylacrylamide, N-t-butylacrylamide, N-isopropylacrylamide, N,N-dimethylacrylamide and N,N-dibutylacrylamide, - and mixtures thereof.

Main monomers that are particularly preferred are methyl methacrylate, isobutyl (meth)acrylate and isobornyl (meth)acrylate, and mixtures thereof.

b) Block with a  $T_g$  of less than or equal to  $20^\circ\text{C}$

The block with a  $T_g$  of less than or equal to  $20^\circ\text{C}$  has, for example, a  $T_g$  ranging from  $-100$  to  $20^\circ\text{C}$ , preferably less than or equal to  $15^\circ\text{C}$ , especially ranging from  $-80^\circ\text{C}$  to  $15^\circ\text{C}$  and better still less than or equal to  $10^\circ\text{C}$ , for example ranging from  $-50^\circ\text{C}$  to  $0^\circ\text{C}$ .

The block with a  $T_g$  of less than or equal to  $20^\circ\text{C}$  may be a homopolymer or a copolymer.

In the case where this block is a homopolymer, it is derived from monomers which are such that the homopolymers prepared from these monomers have glass transition temperatures of less than or equal to

20°C. This second block may be a homopolymer consisting of only one type of monomer (for which the Tg of the corresponding homopolymer is less than or equal to 20°C).

In the case where the block with a Tg of less than or equal to 20°C is a copolymer, it may be totally or partially derived from one or more monomers, the nature and concentration of which are chosen such that the Tg of the resulting copolymer is less than or equal to 20°C.

It may comprise, for example

- one or more monomers whose corresponding homopolymer has a Tg of less than or equal to 20°C, for example a Tg ranging from -100°C to 20°C, preferably less than 15°C, especially ranging from -80°C to 15°C and better still less than 10°C, for example ranging from -50°C to 0°C, and
- one or more monomers whose corresponding homopolymer has a Tg of greater than 20°C, such as monomers with a Tg of greater than or equal to 40°C, for example a Tg ranging from 40 to 150°C, preferably greater than or equal to 50°C, for example ranging from 50°C to 120°C and better still greater than or equal to 60°C, for example ranging from 60°C to 120°C and/or monomers with a Tg of between 20 and 40°C, as described above.

Preferably, the block with a Tg of less than or equal to 20°C is a homopolymer.

The monomers whose homopolymer has a Tg of less than or equal to 20°C are preferably chosen from the following monomers, or main monomer:

- acrylates of formula  $\text{CH}_2 = \text{CHCOOR}_3$ ,  
 $\text{R}_3$  representing a linear or branched  $\text{C}_1$  to  $\text{C}_{12}$  unsubstituted alkyl group, with the exception of the tert-butyl group, in which one or more hetero atoms chosen from O, N and S is (are) optionally intercalated,
- methacrylates of formula  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_4$ ,  
 $\text{R}_4$  representing a linear or branched  $\text{C}_6$  to  $\text{C}_{12}$  unsubstituted alkyl group, in which one or more hetero atoms chosen from O, N and S is (are) optionally intercalated;
- vinyl esters of formula  $\text{R}_5\text{-CO-O-CH} = \text{CH}_2$   
in which  $\text{R}_5$  represents a linear or branched  $\text{C}_4$  to  $\text{C}_{12}$  alkyl group,
- $\text{C}_4$  to  $\text{C}_{12}$  alkyl vinyl ethers, such as methyl vinyl ether and ethyl vinyl ether,
- N-( $\text{C}_4$  to  $\text{C}_{12}$ )alkyl acrylamides, such as N-octylacrylamide,
- and mixtures thereof.

The main monomers that are particularly preferred for the block with a Tg of less than or equal to 20°C are alkyl acrylates whose alkyl chain contains from 1 to 10 carbon atoms, with the exception of the tert-butyl group, such as methyl acrylate, isobutyl



acrylate and 2-ethylhexyl acrylate, and mixtures thereof.

c) Block with a Tg of between 20 and 40°C

The block with a Tg of between 20 and 40°C may be a homopolymer or a copolymer.

In the case where this block is a homopolymer, it is derived from a monomer (or main monomer) whose homopolymer has a glass transition temperature of between 20 and 40°C.

The monomers whose homopolymer has a glass transition temperature of between 20 and 40°C are preferably chosen from n-butyl methacrylate, cyclodecyl acrylate, neopentyl acrylate and isodecylacrylamide, and mixtures thereof.

In the case where the block with a Tg of between 20 and 40°C is a copolymer, it is totally or partially derived from one or more monomers (or main monomer) whose nature and concentration are chosen such that the Tg of the resulting copolymer is between 20 and 40°C.

Advantageously, the block with a Tg of between 20 and 40°C is a copolymer totally or partially derived from:

- main monomers whose corresponding homopolymer has a Tg of greater than or equal to 40°C, for example a Tg ranging from 40°C to 150°C, preferably greater than or equal to 50°C, for example ranging from 50 to 120°C and

better still greater than or equal to 60°C, for example ranging from 60°C to 120°C, as described above, and - main monomers whose corresponding homopolymer has a Tg of less than or equal to 20°C, for example a Tg ranging from -100 to 20°C, preferably less than or equal to 15°C, especially ranging from -80°C to 15°C and better still less than or equal to 10°C, for example ranging from -50°C to 0°C, as described above, the said monomers being chosen such that the Tg of the copolymer forming the first block is between 20 and 40°C.

Such main monomers are chosen, for example, from methyl methacrylate, isobornyl acrylate and methacrylate, butyl acrylate and 2-ethylhexyl acrylate, and mixtures thereof.

Preferably, the proportion of the second block with a Tg of less than or equal to 20°C ranges from 10% to 85% by weight, better still from 20% to 70% and even better still from 20% to 50% by weight of the polymer.

According to one embodiment, the block polymer used in the composition according to the invention is free of styrene. The term "polymer free of styrene" means a polymer comprising less than 10%, preferably less than 5%, preferably less than 2% and more preferably less than 1% by weight of, or even contains no, styrene monomer such as styrene or styrene

derivatives, for instance methylstyrene, chlorostyrene or chloromethylstyrene.

According to one embodiment, the block polymer of the composition according to the invention is derived from aliphatic ethylenic monomers. The term "aliphatic monomer" means a monomer comprising no aromatic groups.

However, each of the blocks may contain in small proportion at least one constituent monomer of the other block.

Thus, the first block may contain at least one constituent monomer of the second block, and vice versa.

Each of the first and/or second blocks may comprise, in addition to the monomers indicated above, one or more other monomers known as additional monomers, which are different from the main monomers mentioned above.

The nature and amount of this or these additional monomer(s) are chosen such that the block in which they are present has the desired glass transition temperature.

This additional monomer is chosen, for example, from:

a) hydrophilic monomers such as:

- ethylenically unsaturated monomers comprising at least one carboxylic or sulfonic acid function, for

instance:

acrylic acid, methacrylic acid, crotonic acid, maleic anhydride, itaconic acid, fumaric acid, maleic acid, acrylamidopropanesulfonic acid, vinylbenzoic acid, vinylphosphoric acid, and salts thereof,

- ethylenically unsaturated monomers comprising at least one tertiary amine function, for instance

2-vinylpyridine, 4-vinylpyridine, dimethylaminoethyl methacrylate, diethylaminoethyl methacrylate and dimethylaminopropylmethacrylamide, and salts thereof,

- methacrylates of formula  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{COOR}_6$

in which  $\text{R}_6$  represents a linear or branched alkyl group containing from 1 to 4 carbon atoms, such as a methyl, ethyl, propyl or isobutyl group, the said alkyl group being substituted with one or more substituents chosen from hydroxyl groups (for instance 2-hydroxypropyl methacrylate and 2-hydroxyethyl methacrylate) and halogen atoms (Cl, Br, I or F), such as trifluoroethyl methacrylate,

- methacrylates of formula  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{COOR}_9$ ,

$\text{R}_9$  representing a linear or branched  $\text{C}_6$  to  $\text{C}_{12}$  alkyl group in which one or more hetero atoms chosen from O, N and S is (are) optionally intercalated, the said alkyl group being substituted with one or more substituents chosen from hydroxyl groups and halogen atoms (Cl, Br, I or F);

- acrylates of formula  $\text{CH}_2 = \text{CHCOOR}_{10}$ ,

R<sub>10</sub> representing a linear or branched C<sub>1</sub> to C<sub>12</sub> alkyl group substituted with one or more substituents chosen from hydroxyl groups and halogen atoms (Cl, Br, I or F), such as 2-hydroxypropyl acrylate and 2-hydroxyethyl acrylate, or R<sub>10</sub> represents a C<sub>1</sub> to C<sub>12</sub> alkyl-O-POE (polyoxyethylene) with repetition of the oxyethylene unit 5 to 30 times, for example methoxy-POE, or R<sub>10</sub> represents a polyoxyethylenated group comprising from 5 to 30 ethylene oxide units

b) ethylenically unsaturated monomers comprising one or more silicon atoms, such as methacryloxypropyltrimethoxysilane and methacryloxypropyltris(trimethylsiloxy)silane,

- and mixtures thereof.

Additional monomers that are particularly preferred are acrylic acid, methacrylic acid and trifluoroethyl methacrylate, and mixtures thereof.

This or these additional monomer(s) generally represent(s) an amount of less than or equal to 30% by weight, for example from 1% to 30% by weight, preferably from 5% to 20% by weight and more preferably from 7% to 15% by weight, relative to the total weight of the first and/or second blocks.

According to one preferred embodiment, the polymer used in the composition according to the invention is a non-silicone polymer, i.e. a polymer free of silicon atoms.

Preferably, each of the first and second blocks comprises at least one monomer chosen from (meth)acrylic acid esters as defined above and optionally one monomer chosen from (meth)acrylic acid, and mixtures thereof.

Advantageously, each of the first and second blocks is totally derived from at least one monomer chosen from (meth)acrylic acid esters as defined above and optionally one chosen monomer from (meth)acrylic acid, and mixtures thereof.

The polymer used in the composition according to the invention may be obtained by free-radical solution polymerization according to the following preparation process:

- a portion of the polymerization solvent is introduced into a suitable reactor and heated until the adequate temperature for the polymerization is reached (typically between 60 and 120°C),
- once this temperature is reached, the constituent monomers of the first block are introduced in the presence of some of the polymerization initiator,
- after a time T corresponding to a maximum degree of conversion of 90%, the constituent monomers of the second block and the rest of the initiator are introduced,
- the mixture is left to react for a time T' (ranging from 3 to 6 hours), after which the mixture is

cooled to room temperature,

- the polymer dissolved in the polymerization solvent is obtained.

The term "polymerization solvent" means a solvent or a mixture of solvents. The polymerization solvent may be chosen especially from ethyl acetate, butyl acetate, alcohols such as isopropanol or ethanol, and aliphatic alkanes such as isododecane, and mixtures thereof. Preferably, the polymerization solvent is a mixture of butyl acetate and isopropanol or isododecane.

According to a first embodiment, the polymer used in the composition according to the invention comprises at least one (especially one) first block with a  $T_g$  of greater than or equal to  $40^{\circ}\text{C}$ , as described above in a) and at least one (especially one) second block with a  $T_g$  of less than or equal to  $20^{\circ}\text{C}$ , as described above in b).

Preferably, the first block with a  $T_g$  of greater than or equal to  $40^{\circ}\text{C}$  is a copolymer derived from monomers whose homopolymer has a glass transition temperature of greater than or equal to  $40^{\circ}\text{C}$ , such as the monomers described above.

Advantageously, the second block with a  $T_g$  of less than or equal to  $20^{\circ}\text{C}$  is a homopolymer especially derived from monomers as described above.

Preferably, the proportion of the block with

a Tg of greater than or equal to 40°C ranges from 20% to 90%, better still from 30% to 80% and even better still from 50% to 70% by weight of the polymer.

Preferably, the proportion of the block with a Tg of less than or equal to 20°C ranges from 5% to 75%, preferably from 15% to 50% and better still from 25% to 45% by weight of the polymer.

Thus, according to a first variant, the polymer used in the composition according to the invention may comprise:

- a first block with a Tg of greater than or equal to 40°C, for example having a Tg ranging from 70 to 110°C, which is a methyl methacrylate/acrylic acid copolymer,
- a second block with a Tg of less than or equal to 20°C, for example ranging from 0 to 20°C, which is a methyl acrylate homopolymer, and
- an intermediate block that is a methyl methacrylate/acrylic acid/methyl acrylate copolymer.

According to a second variant, the polymer used in the composition according to the invention may comprise:

- a first block with a Tg of greater than or equal to 40°C, for example ranging from 70 to 100°C, which is a methyl methacrylate/acrylic acid/trifluoroethyl methacrylate copolymer,
- a second block with a Tg of less than or equal to 20°C, for example ranging from 0 to 20°C, which is a



methyl acrylate homopolymer, and

- an intermediate block that is a methyl methacrylate/acrylic acid/methyl acrylate/trifluoroethyl methacrylate random copolymer.

According to a third variant, the polymer used in the composition according to the invention may comprise:

- a first block with a Tg of greater than or equal to 40°C, for example ranging from 85 to 115°C, which is an isobornyl acrylate/isobutyl methacrylate copolymer,
- a second block with a Tg of less than or equal to 20°C, for example ranging from -85 to -55°C, which is a 2-ethylhexyl acrylate homopolymer, and
- an intermediate block, which is an isobornyl acrylate/isobutyl methacrylate/2-ethylhexyl acrylate random copolymer.

According to a fourth variant, the polymer used in the composition according to the invention may comprise:

- a first block with a Tg of greater than or equal to 40°C, for example ranging from 85 to 115°C, which is an isobornyl acrylate/methyl methacrylate copolymer,
- a second block with a Tg of less than or equal to 20°C, for example ranging from -85 to -55°C, which is a 2-ethylhexyl acrylate homopolymer, and
- an intermediate block that is an isobornyl acrylate/methyl methacrylate/2-ethylhexyl acrylate

random copolymer.

According to a fifth variant, the polymer used in the composition according to the invention may comprise:

- a first block with a Tg of greater than or equal to 40°C, for example ranging from 95 to 125°C, which is an isobornyl acrylate/isobornyl methacrylate copolymer,
- a second block with a Tg of less than or equal to 20°C, for example ranging from -85 to -55°C, which is a 2-ethylhexyl acrylate homopolymer, and
- an intermediate block that is an isobornyl acrylate/isobornyl methacrylate/2-ethylhexyl acrylate random copolymer.

According to a sixth variant, the polymer used in the composition according to the invention may comprise:

- a first block with a Tg of greater than or equal to 40°C, for example ranging from 85 to 115°C, which is an isobornyl methacrylate/isobutyl methacrylate copolymer,
- a second block with a Tg of less than or equal to 20°C, for example ranging from -35 to -5°C, which is an isobutyl acrylate homopolymer, and
- an intermediate block that is an isobornyl methacrylate/isobutyl methacrylate/isobutyl acrylate random copolymer.

According to a seventh variant, the polymer used in the composition according to the invention may

comprise:

- a first block with a Tg of greater than or equal to 40°C, for example ranging from 95 to 125°C, which is an isobornyl acrylate/isobornyl methacrylate copolymer,
- a second block with a Tg of less than or equal to 20°C, for example ranging from -35 to -5°C, which is an isobutyl acrylate homopolymer, and
- an intermediate block that is an isobornyl acrylate/isobornyl methacrylate/isobutyl acrylate random copolymer.

According to an eighth variant, the polymer used in the composition according to the invention may comprise:

- a first block with a Tg of greater than or equal to 40°C, for example ranging from 60 to 90°C, which is an isobornyl acrylate/isobutyl methacrylate copolymer,
- a second block with a Tg of less than or equal to 20°C, for example ranging from -35 to -5°C, which is an isobutyl acrylate homopolymer, and
- an intermediate block that is an isobornyl acrylate/isobutyl methacrylate/isobutyl acrylate random copolymer.

According to a second embodiment, the polymer used in the composition according to the invention comprises at least one (especially one) first block with a glass transition temperature (Tg) of between 20 and 40°C, in accordance with the blocks described in c)

and at least one (especially one) second block with a glass transition temperature of less than or equal to 20°C, as described above in b) or a glass transition temperature of greater than or equal to 40°C, as described in a) above.

Preferably, the proportion of the first block with a Tg of between 20 and 40°C ranges from 10% to 85%, better still from 30% to 80% and even better still from 50% to 70% by weight of the polymer.

When the second block is a block with a Tg of greater than or equal to 40°C, it is preferably present in a proportion ranging from 10% to 85% by weight, better still from 20% to 70% and even better still from 30% to 70% by weight of the polymer.

When the second block is a block with a Tg of less than or equal to 20°C, it is preferably present in a proportion ranging from 10% to 85% by weight, better still from 20% to 70% and even better still from 20% to 50% by weight of the polymer.

Preferably, the first block with a Tg of between 20 and 40°C is a copolymer derived from monomers which are such that the corresponding homopolymer has a Tg of greater than or equal to 40°C, and from monomers which are such that the corresponding homopolymer has a Tg of less than or equal to 20°C.

Advantageously, the second block with a Tg of less than or equal to 20°C or with a Tg of greater than

or equal to 40°C is a homopolymer.

Thus, according to a first variant of this second embodiment, the polymer used in the composition according to the invention may comprise:

- a first block with a Tg of between 20 and 40°C, for example with a Tg of 25 to 39°C, which is a copolymer comprising at least one methyl acrylate monomer, at least one methyl methacrylate monomer and at least one acrylic acid monomer,
- a second block with a Tg of greater than or equal to 40°C, for example ranging from 85 to 125°C, which is a homopolymer composed of methyl methacrylate monomers, and
- an intermediate block comprising at least one methyl acrylate or methyl methacrylate monomer, and
- an intermediate block comprising methyl methacrylate, at least one acrylic acid monomer and at least one methyl acrylate monomer.

According to a second variant of this second embodiment, the polymer used in the composition according to the invention may comprise:

- a first block with a Tg of between 20 and 40°C, for example with a Tg of 21 to 39°C, which is a copolymer comprising isobornyl acrylate/isobutyl methacrylate/2-ethylhexyl acrylate,
- a second block with a Tg of less than or equal to 20°C, for example ranging from -65 to -35°C, which is a

methyl methacrylate homopolymer, and

- an intermediate block that is an isobornyl acrylate/isobutyl methacrylate/2-ethylhexyl acrylate random copolymer.

According to a third variant of this second embodiment, the polymer used in the composition according to the invention may comprise:

- a first block with a Tg of between 20 and 40°C, for example with a Tg from 21 to 39°C, which is an isobornyl acrylate/methyl acrylate/acrylic acid copolymer,
- a second block with a Tg of greater than or equal to 40°C, for example ranging from 85 to 115°C, which is an isobornyl acrylate homopolymer, and
- an intermediate block that is an isobornyl acrylate/methyl acrylate/acrylic acid random copolymer.

The block polymer described above may be present in the composition according to the invention in a content ranging from 0.1% to 90% by weight, preferably ranging from 0.5% to 50% by weight and preferentially ranging from 0.5% to 30% by weight, relative to the total weight of the composition.

The composition according to the invention comprises a silicone oil.

The term "oil" means any non-aqueous medium that is liquid at room temperature (25°C) and atmospheric pressure (760 mmHg), which is compatible

with application to the skin; mucous membranes (the lips) and/or the integuments (nails, eyelashes, eyebrows or hair).

The term "non-volatile oil" means an oil that is capable of remaining on the skin at room temperature (25°C) and atmospheric pressure for at least one hour and that especially has a non-zero vapour pressure at room temperature (25°C) and atmospheric pressure, of less than 0.01 mmHg (1.33 Pa).

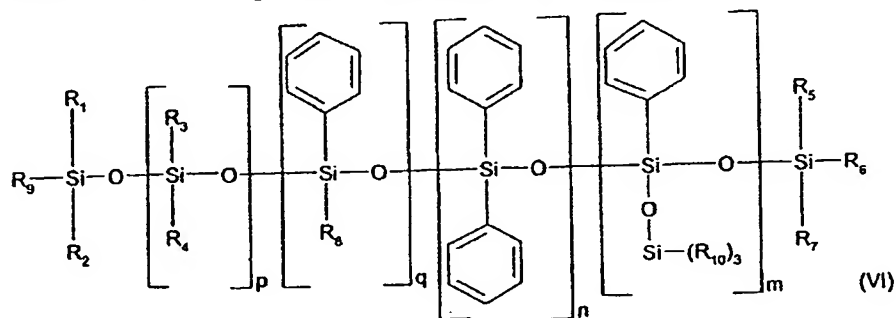
The non-volatile silicone oil preferably has a viscosity within the range from 10 to 10 000 cSt and better still from 10 to 5000 cSt.

The non-volatile silicone oil may be chosen from non-volatile polydimethylsiloxanes (PDMSs); polydimethylsiloxanes comprising alkyl, alkoxy or phenyl groups, pendent or at the end of a silicone chain, these groups containing from 2 to 24 carbon atoms; phenyl silicones, for instance phenyl trimethicones, phenyl dimethicones, phenyltrimethylsiloxydiphenylsiloxanes, diphenyl dimethicones and diphenylmethyl-diphenyltrisiloxanes; polysiloxanes modified with fatty acids (especially of C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>), fatty alcohols (especially of C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>) or polyoxyalkylenes (especially polyoxyethylene and/or polyoxypropylene); amino silicones; silicones containing hydroxyl groups; fluoro silicones comprising a fluoro group that is pendent or at the end of a silicone chain, containing from 1 to 12 carbon

atoms, some or all of the hydrogens of which are replaced with fluorine atoms; and mixtures thereof.

Advantageously, the non-volatile silicone oil is chosen from non-volatile phenyl silicone oils.

The non-volatile phenyl silicone oil may be chosen from the phenyl silicones of formula (VI) below:



in which

- R1 to R10, independently of each other, are saturated or unsaturated, linear, cyclic or branched C1-C30 hydrocarbon-based radicals,
- m, n, p and q are, independently of each other, integers between 0 and 900, with the proviso that the sum "m+n+q" is other than 0.

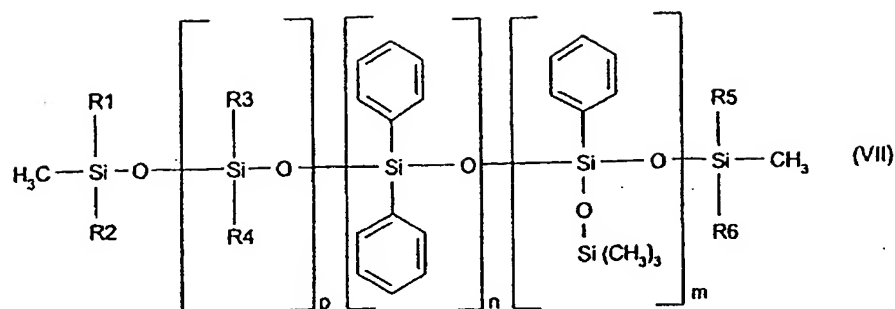
Preferably, the sum "m+n+q" is between 1 and 100.

Preferably, the sum "m+n+p+q" is between 1 and 900 and better still between 1 and 800.

Preferably, q is equal to 0.

Preferably, the non-volatile phenyl silicone oil is chosen from the phenyl silicones of formula (VII) below:





in which:

- R1 to R6, independently of each other, are saturated or unsaturated, linear, cyclic or branched C1-C30 hydrocarbon-based radicals,
- m, n and p are, independently of each other, integers between 0 and 100, with the proviso that the sum "n+m" is between 1 and 100.

Preferably, R1 to R6, independently of each other, represent a saturated linear or branched C1-C30 and especially C1-C12 hydrocarbon-based radical, and in particular a methyl, ethyl, propyl or butyl radical.

R1 to R6 may especially be identical, and may also be a methyl radical.

Preferably, it is possible to have m=1 or 2 or 3, and/or n=0 and/or p=0 or 1.

The phenyl silicone oils may be chosen from phenyl trimethicones, phenyl dimethicones, phenyl trimethylsiloxy diphenylsiloxanes, diphenyl dimethicones and diphenyl methyl diphenyl trisiloxanes, and mixtures thereof.

Preferably, the weight-average molecular weight of the phenyl silicone oil is between 500 and

10 000.

Advantageously, the phenyl silicone oil used is a phenyl silicone oil of formula (VI) with a viscosity at 25°C of between 5 and 1500 mm<sup>2</sup>/s (i.e. 5 to 1500 cSt), preferably with a viscosity of between 5 and 1000 mm<sup>2</sup>/s (i.e. 5 to 1000 cSt).

Non-volatile phenyl silicone oils that may especially be used include phenyl trimethicones such as DC556 from Dow Corning (22.5 cSt), the oil Silbione 70663V30 from Rhône-Poulenc (28 cSt), or diphenyl dimethicones such as the Belsil oils, especially Belsil PDM1000 (1000 cSt), Belsil PDM 200 (200 cSt) and Belsil PDM 20 (20 cSt) from Wacker. The values in parentheses represent the viscosities at 25°C.

The non-volatile silicone oil may be present in the composition according to the invention in a content ranging from 30% to 95% by weight, preferably ranging from 40% to 85% by weight and preferentially ranging from 50% to 80% by weight, relative to the total weight of the non-volatile liquid fatty phase.

The non-volatile silicone oil may be present in the composition according to the invention in a content ranging from 0.1% to 70% by weight, preferably ranging from 1% to 50% by weight and preferentially ranging from 1% to 30% by weight, relative to the total weight of the composition.

According to one particularly preferred

embodiment, the organic liquid medium of the composition contains at least one organic liquid that is the or one of the organic solvent(s) for polymerization of the block polymer as described above. Advantageously, the said organic polymerization solvent is the organic liquid that is in majority amount by weight in the organic liquid medium of the cosmetic composition.

The non-volatile liquid fatty phase of the composition according to the invention may also comprise at least one non-silicone non-volatile oil, especially a non-volatile hydrocarbon-based oil. Preferably, the oily non-volatile liquid fatty phase is macroscopically homogeneous, i.e. homogeneous to the naked eye.

The term "hydrocarbon-based oil" means an oil formed essentially from, or consisting of, carbon and hydrogen atoms, and possibly oxygen or nitrogen atoms, and containing no silicon or fluorine atoms. It may contain alcohol, ester, ether, carboxylic acid, amine and/or amide groups.

The non-silicone non-volatile oil may be present in a content ranging from 0.1% to 70% by weight, preferably ranging from 0.5% to 60% by weight and preferentially ranging from 1% to 50% by weight, relative to the total weight of the non-volatile liquid fatty phase.

The non-silicone non-volatile oil may be present in the composition according to the invention in a content ranging from 0.1% to 60% by weight, preferably ranging from 0.5% to 30% by weight and preferentially ranging from 1% to 20% by weight, relative to the total weight of the composition.

Non-silicone non-volatile oils that may be used include non-volatile hydrocarbon-based oils such as liquid paraffin (or petroleum jelly), squalane, hydrogenated polyisobutylene (parleam oil), perhydro-squalene, mink oil, turtle oil, soybean oil, sweet almond oil, beauty-leaf oil, palm oil, grapeseed oil, sesame seed oil, maize oil, arara oil, rapeseed oil, sunflower oil, cotton seed oil, apricot oil, castor oil, avocado oil, jojoba oil, olive oil or cereal germ oil; lanolic acid, oleic acid, lauric acid or stearic acid esters; fatty esters, especially of  $C_{12}$ - $C_{36}$ , such as isopropyl myristate, isopropyl palmitate, butyl stearate, hexyl laurate, diisopropyl adipate, isononyl isononanoate, 2-ethylhexyl palmitate, 2-hexyldecyl laurate, 2-octyldecyl palmitate, 2-octyldodecyl myristate or lactate, bis(2-ethylhexyl) succinate, diisostearyl malate, and glyceryl or diglyceryl triisostearate; higher fatty acids, especially of  $C_{14}$ - $C_{22}$ , such as myristic acid, palmitic acid, stearic acid, behenic acid, oleic acid, linoleic acid, linolenic acid or isostearic acid; higher fatty alcohols, especially

of C<sub>16</sub>-C<sub>22</sub>, such as cetanol, oleyl alcohol, linoleyl alcohol, linolenyl alcohol, isostearyl alcohol or octyldodecanol; and mixtures thereof.

Advantageously, the non-silicone non-volatile oil is chosen from hydrocarbons, especially alkanes, for instance hydrogenated polyisobutene.

The composition according to the invention may also comprise at least one volatile oil.

The term "volatile oil" means any non-aqueous medium that is capable of evaporating from the skin or the lips in less than one hour, and which especially has a vapour pressure, at room temperature and atmospheric pressure, ranging from 10<sup>-3</sup> to 300 mmHg (0.13 Pa to 40 000 Pa).

According to the invention, one or more volatile oils may be used.

These oils may be hydrocarbon-based oils or silicone oils optionally comprising alkyl or alkoxy groups that are pendent or at the end of a silicone chain.

As volatile silicone oils that may be used in the invention, mention may be made of linear or cyclic silicones containing from 2 to 7 silicon atoms, these silicones optionally comprising alkyl or alkoxy groups containing from 1 to 10 carbon atoms. As volatile silicone oils that may be used in the invention, mention may be made especially of

octamethylcyclotetrasiloxane, decamethylcyclopentasiloxane, dodecamethylcyclohexasiloxane, heptamethylhexyltrisiloxane, heptamethyloctyltrisiloxane, octamethyltrisiloxane and decamethyltetrasiloxane, and mixtures thereof.

As other volatile oils that may be used in the invention, C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub> isoalkane oils (also known as isoparaffins), for instance isododecane, isodecane and isohexadecane and, for example, the oils sold under the trade names Isopar and Permethyl, and especially isododecane (Permethyl 99A), are especially preferred.

The volatile oil may be present in the composition according to the invention in a content ranging from 0.1% to 90% by weight, preferably ranging from 1% to 70% by weight and preferentially ranging from 5% to 50% by weight, relative to the total weight of the composition.

The composition may comprise, besides the block polymer described above according to the invention, an additional polymer such as a film-forming polymer. According to the present invention, the term "film-forming polymer" means a polymer that is capable, by itself or in the presence of an auxiliary film-forming agent, of forming a continuous film that adheres to a support, especially to keratin materials.

Among the film-forming polymers that may be used in the composition of the present invention,

mention may be made of synthetic polymers, of free-radical type or of polycondensate type, and polymers of natural origin, and mixtures thereof. Film-forming polymers that may be mentioned in particular include acrylic polymers, polyurethanes, polyesters, polyamides, polyureas and cellulose-based polymers, for instance nitrocellulose.

The composition according to the invention may also comprise at least some fatty substances that are solid at room temperature, chosen especially from waxes, pasty fatty substances and gums, and mixtures thereof. These fatty substances may be of animal, plant, mineral or synthetic origin.

For the purposes of the present invention, the term "wax" means a lipophilic compound that is solid at room temperature (25°C), which undergoes a reversible solid/liquid change of state, and which has a melting point of greater than or equal to 30°C, which may be up to 120°C.

By bringing the wax to the liquid state (melting), it is possible to make it miscible with the oils possibly present and to form a microscopically homogeneous mixture, but, on returning the temperature of the mixture to room temperature, recrystallization of the wax is obtained in the oils of the mixture. The melting point of the wax may be measured using a differential scanning calorimeter (DSC), for example

the calorimeter sold under the name DSC 30 by the company Mettler.

The wax may also have a hardness ranging from 0.05 MPa to 15 MPa and preferably ranging from 6 MPa to 15 MPa. The hardness is determined by measuring the compressive force, measured at 20°C using the texturometer sold under the name TA-XT2i by the company Rheo, equipped with a stainless-steel cylinder 2 mm in diameter travelling at a measuring speed of 0.1 mm/s and penetrating the wax to a penetration depth of 0.3 mm.

The waxes may be hydrocarbon-based waxes, fluoro waxes and/or silicone waxes and may be of plant, mineral, animal and/or synthetic origin. In particular, the waxes have a melting point of greater than 25°C and better still greater than 45°C.

As waxes that may be used in the composition of the invention, mention may be made of beeswax, carnauba wax or candelilla wax, paraffin, microcrystalline waxes, ceresin or ozokerite, synthetic waxes, for instance polyethylene waxes or Fischer-Tropsch waxes, and silicone waxes, for instance alkyl or alkoxy dimethicones containing from 16 to 45 carbon atoms.

The gums are generally polydimethylsiloxanes (PDMSs) of high molecular weight or cellulose gums or polysaccharides, and the pasty substances are generally



hydrocarbon-based compounds, for instance lanolins and derivatives thereof, or PDMSs.

The nature and amount of the solid substances depend on the desired mechanical properties and textures. As a guide, the composition may contain from 0.1% to 50% by weight and better still from 1% to 30% by weight of waxes relative to the total weight of the composition.

The composition according to the invention may also comprise one or more dyestuffs chosen from water-soluble dyes and pulverulent dyestuffs, for instance pigments, nacles and flakes that are well known to those skilled in the art. The dyestuffs may be present in the composition in a content ranging from 0.01% to 50% by weight and preferably from 0.01% to 30% by weight relative to the weight of the composition.

The term "pigments" should be understood as meaning white or coloured, mineral or organic particles of any shape, which are insoluble in the physiological medium and which are intended to colour the composition.

The term "nacles" should be understood as meaning iridescent particles of any shape, produced especially by certain molluscs in their shell, or alternatively synthesized.

The pigments may be white or coloured, and mineral and/or organic. Among the mineral pigments that

may be mentioned are titanium dioxide, optionally surface-treated, zirconium oxide or cerium oxide, and also zinc oxide, iron oxide (black, yellow or red) or chromium oxide, manganese violet, ultramarine blue, chromium hydrate and ferric blue, and metal powders, for instance aluminium powder or copper powder.

Among the organic pigments that may be mentioned are carbon black, pigments of D & C type, and lakes based on cochineal carmine or on barium, strontium, calcium or aluminium.

Mention may also be made of pigments with an effect, such as particles comprising a natural or synthetic, organic or mineral substrate, for example glass, acrylic resins, polyester, polyurethane, polyethylene terephthalate, ceramics or aluminas, the said substrate being uncoated or coated with metal substances, for instance aluminium, gold, silver, platinum, copper or bronze, or with metal oxides, for instance titanium dioxide, iron oxide or chromium oxide, and mixtures thereof.

The nacreous pigments may be chosen from white nacreous pigments such as mica coated with titanium or with bismuth oxychloride, coloured nacreous pigments such as titanium mica coated with iron oxides, titanium mica coated especially with ferric blue or chromium oxide, titanium mica coated with an organic pigment of the abovementioned type and also nacreous

pigments based on bismuth oxychloride. Interference pigments, especially liquid-crystal pigments or multilayer pigments, may also be used.

The water-soluble dyes are, for example, beetroot juice or methylene blue.

The composition according to the invention may also comprise one or more fillers, especially in a content ranging from 0.01% to 50% by weight and preferably ranging from 0.01% to 30% by weight, relative to the total weight of the composition. The term "fillers" should be understood as meaning colourless or white, mineral or synthetic particles of any shape, which are insoluble in the medium of the composition, irrespective of the temperature at which the composition is manufactured. These fillers serve especially to modify the rheology or the texture of the composition.

The fillers may be mineral or organic in any form, platelet-shaped, spherical or oblong, irrespective of the crystallographic form (for example leaflet, cubic, hexagonal, orthorhombic, etc.). Mention may be made of talc, mica, silica, kaolin, polyamide (Nylon®) powders (Orgasol® from Atochem), poly- $\beta$ -alanine powder and polyethylene powder, powders of tetrafluoroethylene polymers (Teflon®), lauroyllysine, starch, boron nitride, hollow polymer microspheres such as those of polyvinylidene chloride/acrylonitrile, for

instance Exapancel® (Nobel Industrie) or acrylic acid copolymers (Polytrap® from the company Dow Corning) and silicone resin microbeads (for example Tospearls® from Toshiba), elastomeric polyorganosiloxane particles, precipitated calcium carbonate, magnesium carbonate, magnesium hydrocarbonate, hydroxyapatite, hollow silica microspheres (Silica Beads® from Maprecos), glass or ceramic microcapsules, and metal soaps derived from organic carboxylic acids containing from 8 to 22 carbon atoms and preferably from 12 to 18 carbon atoms, for example zinc, magnesium or lithium stearate, zinc laurate or magnesium myristate.

The composition may comprise a hydrophilic medium comprising water or a mixture of water and hydrophilic organic solvent(s), for instance alcohols and especially linear or branched lower monoalcohols containing from 2 to 5 carbon atoms, for instance ethanol, isopropanol or n-propanol, and polyols, for instance glycerol, diglycerol, propylene glycol, sorbitol or pentylene glycol, and polyethylene glycols, or hydrophilic C<sub>2</sub> ethers and C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> aldehydes.

The water or the mixture of water and hydrophilic organic solvents may be present in the composition according to the invention in a content ranging from 0.1% to 99% by weight and preferably from 10% to 80% by weight relative to the total weight of the composition.

The composition according to the invention may also contain ingredients commonly used in cosmetics, such as vitamins, thickeners, trace elements, softeners, sequestering agents, fragrances, acidifying or basifying agents, preserving agents, sunscreens, surfactants, antioxidants, agents for preventing hair loss, antidandruff agents and propellants, or mixtures thereof.

Needless to say, a person skilled in the art will take care to select this or these optional additional compound(s), and/or the amount thereof, such that the advantageous properties of the corresponding composition according to the invention are not, or are not substantially, adversely affected by the envisaged addition.

The composition according to the invention may especially be in the form of a suspension, a dispersion, a solution, a gel, an emulsion, especially an oil-in-water (O/W) emulsion, a water-in-oil (W/O) emulsion or a multiple emulsion (W/O/W or polyol/O/W or O/W/O emulsion), in the form of a cream, a mousse, a stick, a dispersion of vesicles, especially of ionic or nonionic lipids, a two-phase or multi-phase lotion, a spray, a powder, a paste, especially a soft paste (especially a paste with a dynamic viscosity at 25°C of about from 0.1 to 40 Pa.s under a shear rate of 200 s<sup>-1</sup>, after measurement for 10 minutes in cone/plate

geometry). The composition may be anhydrous; for example, it may be an anhydrous stick or paste. The composition may be a leave-in composition.

A person skilled in the art may select the appropriate presentation form, and also the method for preparing it, on the basis of his general knowledge, taking into account firstly the nature of the constituents used, especially their solubility in the support, and secondly the intended application for the composition.

According to another aspect, the invention also relates to a cosmetic assembly comprising:

- i) a container delimiting at least one compartment, the said container being closed by a closing member; and
- ii) a composition placed inside the said compartment, the composition being in accordance with any one of the preceding claims.

The container may be in any adequate form. It may especially be in the form of a bottle, a tube, a jar, a case, a box, a sachet or a carton.

The closing member may be in the form of a removable stopper, a lid, a cap, a tear-off strip or a capsule, especially of the type comprising a body attached to the container and a cover cap articulated on the body. It may also be in the form of a member for

selectively closing the container, especially a pump, a valve or a flap valve.

The container may be combined with an applicator, especially in the form of a brush comprising an arrangement of bristles maintained by a twisted wire. Such a twisted brush is described especially in patent US 4 887 622. It may also be in the form of a comb comprising a plurality of application members, obtained especially by moulding. Such combs are described, for example, in patent FR 2 796 529. The applicator may be in the form of a fine brush, as described, for example, in patent FR 2 722 380. The applicator may be in the form of a block of foam or of elastomer, a felt or a spatula. The applicator may be free (tuft or sponge) or securely fastened to a rod borne by the closing member, as described, for example, in patent US 5 492 426. The applicator may be securely fastened to the container, as described, for example, in patent FR 2 761 959.

The product may be contained directly in the container, or indirectly. By way of example, the product may be arranged on an impregnated support, especially in the form of a wipe or a pad, and arranged (individually or in plurality) in a box or in a sachet. Such a support incorporating the product is described, for example, in patent application WO 01/03538.

The closing member may be coupled to the

container by screwing. Alternatively, the coupling between the closing member and the container is done other than by screwing, especially via a bayonet mechanism, by click-fastening, gripping, welding, bonding or by magnetic attraction. The term "click-fastening" in particular means any system involving the crossing of a bead or cord of material by elastic deformation of a portion, especially of the closing member, followed by return to the elastically unconstrained position of the said portion after the crossing of the bead or cord.

The container may be at least partially made of thermoplastic material. Examples of thermoplastic materials that may be mentioned include polypropylene or polyethylene.

Alternatively, the container is made of non-thermoplastic material, especially glass or metal (or alloy).

The container may have rigid walls or deformable walls, especially in the form of a tube or a tubular bottle.

The container may comprise means for distributing or facilitating the distribution of the composition. By way of example, the container may have deformable walls so as to allow the composition to exit in response to a positive pressure inside the container, this positive pressure being caused by



elastic (or non-elastic) squeezing of the walls of the container. Alternatively, especially when the product is in the form of a stick, the product may be driven out by a piston mechanism. Still in the case of a stick, especially of makeup product (lipstick, foundation, etc.), the container may comprise a mechanism, especially a rack mechanism, a threaded-rod mechanism or a helical groove mechanism, and may be capable of moving a stick in the direction of the said aperture. Such a mechanism is described, for example, in patent FR 2 806 273 or in patent FR 2 775 566. Such a mechanism for a liquid product is described in patent FR 2 727 609.

The container may consist of a carton with a base delimiting at least one housing containing the composition, and a lid, especially articulated on the base, and capable of at least partially covering the said base. Such a carton is described, for example, in patent application WO 03/018423 or in patent FR 2 791 042.

The container may be equipped with a drainer arranged in the region of the aperture of the container. Such a drainer makes it possible to wipe the applicator and possibly the rod to which it may be securely fastened. Such a drainer is described, for example, in patent FR 2 792 618.

The composition may be at atmospheric

pressure inside the container (at room temperature) or pressurized, especially by means of a propellant gas (aerosol). In the latter case, the container is equipped with a valve (of the type used for aerosols).

The content of the patents or patent applications mentioned above are incorporated by reference into the present patent application.

The invention is illustrated in greater detail by the examples described below.

Example 1:

**Preparation of a poly(isobornyl acrylate/isobornyl methacrylate/2-ethylhexyl acrylate) polymer**

100 g of isododecane are introduced into a 1 litre reactor and the temperature is then increased so as to pass from room temperature (25°C) to 90°C over 1 hour.

105 g of isobornyl acrylate, 105 g of isobornyl methacrylate, 110 g of isododecane and 1.8 g of 2,5-bis(2-ethylhexanoylperoxy)-2,5-dimethylhexane (Trigonox® 141 from Akzo Nobel) are then added, at 90°C and over 1 hour.

The mixture is maintained at 90°C for 1 hour 30 minutes.

90 g of 2-ethylhexyl acrylate, 90 g of isododecane and 1.2 g of 2,5-bis(2-ethylhexanoylperoxy)-2,5-dimethylhexane are then introduced into the above mixture, still at 90°C and over 30 minutes.

The mixture is maintained at 90°C for 3 hours and is then cooled.

A solution containing 50% polymer active material in isododecane is obtained.

A polymer comprising a poly(isobornyl acrylate/isobornyl methacrylate) first block with a Tg of 110°C, a poly-2-ethylhexyl acrylate second block with a Tg of -70°C and an intermediate block that is an isobornyl acrylate/isobornyl methacrylate/2-ethylhexyl acrylate random polymer is obtained.

This polymer has a weight-average mass of 103 900 and a number-average mass of 21 300, i.e. a polydispersity index I of 4.89.

Example 2:

A lipstick having the composition below was prepared:

Block polymer of Example 1 at 50% by weight in	
isododecane	65 g
Hydrogenated polyisobutylene (parleam oil)	2.1 g
Octyldodecanol	0.9 g
Phenyl silicone oil (Dow Corning 556C)	27.8 g
Polyvinylpyrrolidone/eicosene copolymer	
(Antaron V220 from ISP)	1.2 g
Pigments	3 g

The octyldodecanol, the silicone oil, the parleam oil, the sucrose acetate isobutyrate and the polyvinylpyrrolidone/eicosene copolymer are mixed together with heating at about 60°C. A ground pigmentary mixture of the pigments is made with this mixture by the grinding the mixture three times in a three-roll mill.

The ground pigmentary mixture, the isododecane and the block polymer are then mixed together at room temperature and the silica is then finally introduced. The formulation is then introduced into a leaktight heating bottle.

The transfer-resistance properties of the makeup film obtained with this lipstick were then evaluated, by using the following protocol:

A support (rectangle of 40 mm x 70 mm and 3 mm thick) of polyethylene foam that is adhesive on

one of the faces, having a density of  $33 \text{ kg/m}^3$  (sold under the name RE40X70EP3 from the company Joint Technique Lyonnais Ind) is preheated on a hotplate maintained at a temperature of  $40^\circ\text{C}$  in order for the surface of the support to be maintained at a temperature of  $33^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ .

While leaving the support on the hotplate, the composition is applied over the entire non-adhesive surface of the support, by spreading it using a fine brush to obtain a deposit of about  $15 \text{ }\mu\text{m}$  of the composition, and the support is then left to dry for 30 minutes.

After drying, the support is bonded via its adhesive face onto an anvil of diameter 20 mm and equipped with a screw pitch. The support/deposit assembly is then cut up using a punch 18 mm in diameter. The anvil is then screwed onto a press (Statif Manuel Imada SV-2 from the company Someco) equipped with a tensile testing machine (Imada DPS-20 from the company Someco).

White photocopier paper of  $80 \text{ g/m}^2$  is placed on the bed of the press and the support/deposit assembly is then pressed on the paper at a pressure of 2.5 kg for 30 seconds. After removing the support/deposit assembly, some of the deposit is transferred onto the paper. The colour of the deposit transferred onto the paper is then measured using a

Minolta CR300 colorimeter, the colour being characterized by the  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  colorimetric parameters. The colorimetric parameters  $L^*_0$ ,  $a^*_0$  and  $b^*_0$  of the colour of the plain paper used is determined.

The difference in colour  $\Delta E1$  between the colour of the deposit transferred relative to the colour of the plain paper is then determined by means of the following relationship.

$$\Delta E1 = \sqrt{(L^* - L^*_0)^2 + (a^* - a^*_0)^2 + (b^* - b^*_0)^2}$$

Moreover, a total transfer reference is prepared by applying the composition directly onto a paper identical to the one used previously, at room temperature (25°C), by spreading the composition using a fine brush and so as to obtain a deposit of about 15  $\mu\text{m}$  of the composition, and the deposit is then left to dry for 30 minutes at room temperature (25°C). After drying, the colorimetric parameters  $L^{*'}_0$ ,  $a^{*'}_0$  and  $b^{*'}_0$  of the colour of the deposit placed on the paper, corresponding to the reference colour of total transfer, is measured directly. The colorimetric parameters  $L^{*'}_0$ ,  $a^{*'}_0$  and  $b^{*'}_0$  of the colour of the plain paper used are determined.

The difference in colour  $\Delta E2$  between the reference colour of total transfer relative to the colour of the plain paper is then determined by means

of the following relationship.

$$\Delta E2 = \sqrt{(L^* - L_0^*)^2 + (a^* - a_0^*)^2 + (b^* - b_0^*)^2}$$

The transfer of the composition, expressed as a percentage, is equal to the ratio:

$$100 \times \Delta E1/\Delta E2$$

The measurement is performed on 4 supports in succession and the transfer value corresponds to the mean of the 4 measurements obtained with the 4 supports.

The lipstick of Example 2 forms a film having a transfer of  $18\% \pm 2\%$ .

**Example 3:**

A lipstick, not forming part of the invention, having the composition below was prepared:

Block polymer of Example 1 at 50% by weight in

isododecane	65 g
Hydrogenated polyisobutylene (parleam oil)	27.8 g
Octyldodecanol	0.9 g
Phenyl silicone oil (Dow Corning 556C)	2.1 g
Polyvinylpyrrolidone/eicosene copolymer	
(Antaron V220 from ISP)	1.2 g
Pigments	3 g

This lipstick, compared with the lipstick of

Example 2, has a much lower content of non-volatile silicone oil (2.1% instead of 27.8%) and a much higher content of parleam oil (27.8% instead of 2.1%)..

The film obtained with this lipstick has a transfer resistance, measured according to the same protocol described in Example 2, of  $54\% \pm 1\%$ . This lipstick thus has poorer transfer-resistance properties than the lipstick of Example 2 according to the invention.



1. Cosmetic composition comprising a block polymer and a cosmetically acceptable organic liquid medium containing a non-volatile liquid fatty phase, characterized in that:

- the block polymer is a film-forming linear ethylenic polymer, and
- the non-volatile liquid fatty phase comprises at least 30% by weight, relative to the total weight of the non-volatile liquid fatty phase, of non-volatile silicone oil.

2. Composition according to Claim 1, characterized in that the block polymer is free of styrene.

3. Composition according to Claim 1 or 2, characterized in that the block polymer is non-elastomeric.

4. Composition according to any one of the preceding claims, characterized in that the block polymer comprises at least one first block and at least one second block that have different glass transition temperatures ( $T_g$ ), the said first and second blocks being connected together via an intermediate block comprising at least one constituent monomer of the first block and at least one constituent monomer of the second block.

5. Composition according to the preceding claim, characterized in that the first and second blocks are mutually incompatible.

6. Composition according to any one of the preceding claims, characterized in that the block polymer has a polydispersity index I of greater than 2.

7. Composition according to any one of Claims 4 to 6, characterized in that the first block of the block polymer is chosen from:

- a) a block with a Tg of greater than or equal to 40°C,
  - b) a block with a Tg of less than or equal to 20°C,
  - c) a block with a Tg of between 20 and 40°C, and
- the second block is chosen from a category a), b) or c) different from the first block.

8. Composition according to Claim 1 or 7, characterized in that the block polymer comprises at least one first block with a glass transition temperature (Tg) of greater than or equal to 40°C and at least one second block with a glass transition temperature of less than or equal to 20°C.

9. Composition according to the preceding claim, characterized in that the proportion of the first block ranges from 20% to 90%, better still from 30% to 80% and even better still from 50% to 70% by weight of the polymer.

10. Composition according to Claim 8 or 9, characterized in that the proportion of the second

block with a Tg of less than or equal to 20°C ranges from 5% to 75%, better still from 15% to 50% and even better still from 25% to 45% by weight of the polymer.

11. Composition according to Claim 7, characterized in that the block polymer comprises at least one first block with a glass transition temperature (Tg) of between 20 and 40°C and at least one second block with a glass transition temperature of less than or equal to 20°C or a glass transition temperature of greater than or equal to 40°C.

12. Composition according to the preceding claim, characterized in that the proportion of the first block with a Tg of between 20 and 40°C ranges from 10% to 85%, better still from 30% to 80% and even better still from 50% to 70% by weight of the polymer.

13. Composition according to Claim 11 or 12, characterized in that the second block has a Tg of greater than or equal to 40°C.

14. Composition according to any one of Claims 11 to 13, characterized in that the proportion of the second block with a Tg of greater than or equal to 40°C ranges from 10% to 85%, preferably from 20% to 70% and better still from 30% to 70% by weight of the polymer.

15. Composition according to Claim 11 or 12, characterized in that the second block has a Tg of less than or equal to 20°C.

16. Composition according to one of Claims 7 to 10 and 15, characterized in that the proportion of the block with a glass transition temperature of less than or equal to 20°C ranges from 20% to 90%, better still from 30% to 80% and even better still from 50% to 70% by weight of the polymer.

17. Composition according to any one of Claims 7 to 14, characterized in that the block with a Tg of greater than or equal to 40°C is totally or partially derived from one or more monomers whose homopolymer has a glass transition temperature of greater than or equal to 40°C, especially a Tg ranging from 40 to 150°C, preferably greater than or equal to 50°C, especially ranging from 50°C to 120°C and preferably greater than or equal to 60°C, especially ranging from 60°C to 120°C.

18. Composition according to the preceding claim, characterized in that the block with a Tg of greater than or equal to 40°C is a copolymer derived from monomers whose homopolymer has a glass transition temperature of greater than or equal to 40°C.

19. Composition according to either of Claims 17 and 18, characterized in that the monomers whose homopolymer has a glass transition temperature of greater than or equal to 40°C are chosen from the following monomers:

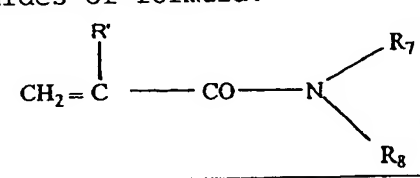
- methacrylates of formula  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{COOR}_1$

in which  $R_1$  represents a linear or branched unsubstituted alkyl group containing from 1 to 4 carbon atoms, such as a methyl, ethyl, propyl or isobutyl group or  $R_1$  represents a  $C_4$  to  $C_{12}$  cycloalkyl group,

- acrylates of formula  $CH_2 = CH-COOR_2$

in which  $R_2$  represents a  $C_4$  to  $C_{12}$  cycloalkyl group such as isobornyl acrylate or a tert-butyl group,

- (meth)acrylamides of formula:



in which  $R_7$  and  $R_8$ , which may be identical or different, each represent a hydrogen atom or a linear or branched alkyl group of 1 to 12 carbon atoms, such as an n-butyl, t-butyl, isopropyl, isohexyl, isooctyl or isononyl group; or  $R_7$  represents H and  $R_8$  represents a 1,1-dimethyl-3-oxobutyl group, and  $R'$  denotes H or methyl,

- and mixtures thereof.

20. Composition according to any one of Claims 17 to 19, characterized in that the monomers whose homopolymer has a glass transition temperature of greater than or equal to  $40^\circ C$  are chosen from methyl methacrylate, isobutyl methacrylate and isobornyl (meth)acrylate, and mixtures thereof.

21. Composition according to any one of Claims 7 to 17, 19 and 20, characterized in that the

block with a Tg of greater than or equal to 40°C is a homopolymer.

22. Composition according to any one of Claims 7 to 12, 15 and 16, characterized in that the block with a Tg of less than or equal to 20°C is totally or partially derived from one or more monomers whose homopolymer has a glass transition temperature of less than or equal to 20°C, especially ranging from -100 to 20°C, preferably less than or equal to 15°C, especially ranging from -80°C to 15 °C and preferentially less than or equal to 10°C, especially ranging from -50°C to 0°C.

23. Composition according to the preceding claim, characterized in that the monomers whose homopolymer has a glass transition temperature of less than or equal to 20°C are chosen from the following monomers:

- acrylates of formula  $\text{CH}_2 = \text{CHCOOR}_3$ ,

$\text{R}_3$  representing a linear or branched  $\text{C}_1$  to  $\text{C}_{12}$  unsubstituted alkyl group, with the exception of the tert-butyl group, in which one or more hetero atoms chosen from O, N and S is (are) optionally intercalated;

- methacrylates of formula  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_4$ ,

$\text{R}_4$  representing a linear or branched  $\text{C}_6$  to  $\text{C}_{12}$  unsubstituted alkyl group, in which one or more hetero atoms chosen from O, N and S is (are) optionally

intercalated;

- vinyl esters of formula  $R_5\text{-CO-O-CH} = \text{CH}_2$

in which  $R_5$  represents a linear or branched  $C_4$  to  $C_{12}$  alkyl group,

-  $C_4$  to  $C_{12}$  alkyl vinyl ethers, such as methyl vinyl ether and ethyl vinyl ether;

- N-( $C_4$  to  $C_{12}$ )alkyl acrylamides, such as N-octylacrylamide,

and mixtures thereof.

24. Composition according to Claim 22 or 23, characterized in that the monomers whose homopolymer has a glass transition temperature of less than or equal to  $20^\circ\text{C}$  are chosen from alkyl acrylates whose alkyl chain contains from 1 to 10 carbon atoms, with the exception of the tert-butyl group.

25. Composition according to any one of Claims 7 to 12 and 15 to 24, characterized in that the block with a glass transition temperature of less than or equal to  $20^\circ\text{C}$  is a homopolymer.

26. Composition according to any one of Claims 7 and 11 to 25, characterized in that the block with a Tg of between 20 and  $40^\circ\text{C}$  is totally or partially derived from one or more monomers whose homopolymer has a glass transition temperature of between 20 and  $40^\circ\text{C}$ .

27. Composition according to any one of Claims 7 and 11 to 26, characterized in that the block

with a Tg of between 20 and 40°C is a homopolymer of a monomer chosen from n-butyl methacrylate, cyclodecyl acrylate, neopentyl acrylate and isodecylacrylamide.

28. Composition according to any one of Claims 7 and 11 to 27, characterized in that the block with a Tg of between 20 and 40°C is a copolymer totally or partially derived from:

- monomers whose homopolymer has a Tg of greater than or equal to 40°C, especially a Tg ranging from 40°C to 150°C, preferably greater than or equal to 50°C, especially ranging from 50 to 120°C, and preferentially greater than or equal to 60°C, especially ranging from 60°C to 120°C, and
- monomers whose homopolymer has a Tg of less than or equal to 20°C, especially ranging from -100 to 20°C, preferably less than or equal to 15°C, especially ranging from -80°C to 15°C, and preferentially less than or equal to 10°C, for example ranging from -50°C to 0°C.

29. Composition according to any one of Claims 7, 11 to 26 and 28, characterized in that the block with a Tg of between 20 and 40°C is totally or partially derived from monomers chosen from methyl methacrylate, isobornyl (meth)acrylate, trifluoroethyl methacrylate, butyl acrylate and 2-ethylhexyl acrylate, and mixtures thereof.

30. Composition according to any one of



Claims 7 to 20, 22 to 24, 26, 28 and 29, characterized in that the first block and/or the second block comprise(s) at least one additional monomer.

31. Composition according to the preceding claim, characterized in that the additional monomer is chosen from hydrophilic monomers, monomers containing ethylenic unsaturation comprising one or more silicon atoms, and mixtures thereof.

32. Composition according to Claim 30 or 31, characterized in that the additional monomer is chosen from:

- ethylenically unsaturated monomers comprising at least one carboxylic or sulfonic acid function,
- methacrylates of formula  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{COOR}_6$   
in which  $\text{R}_6$  represents a linear or branched alkyl group containing from 1 to 4 carbon atoms, the said alkyl group being substituted with one or more substituents chosen from hydroxyl groups and halogen atoms,
- methacrylates of formula  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{COOR}_9$ ,  
 $\text{R}_9$  representing a linear or branched  $\text{C}_6$  to  $\text{C}_{12}$  alkyl group in which one or more hetero atoms chosen from O, N and S is (are) optionally intercalated, the said alkyl group being substituted with one or more substituents chosen from hydroxyl groups and halogen atoms;
- acrylates of formula  $\text{CH}_2 = \text{CHCOOR}_{10}$ ,  
 $\text{R}_{10}$  representing a linear or branched  $\text{C}_1$  to  $\text{C}_{12}$  alkyl

group substituted with one or more substituents chosen from hydroxyl groups and halogen atoms, or  $R_{10}$  represents a  $C_1$  to  $C_{12}$  alkyl-O-POE (polyoxyethylene) with repetition of the oxyethylene unit 5 to 30 times, or  $R_{10}$  represents a polyoxyethylenated group comprising from 5 to 30 ethylene oxide units;  
- ethylenically unsaturated monomers comprising at least one tertiary amine function, and mixtures thereof.

33. Composition according to any one of Claims 30 to 32, characterized in that the additional monomer(s) is (are) chosen from acrylic acid, methacrylic acid and trifluoroethyl methacrylate, and mixtures thereof.

34. Composition according to one of Claims 30 to 33, characterized in that the additional monomer(s) represent(s) from 1% to 30% by weight relative to the total weight of the first and/or second blocks.

35. Composition according to one of Claims 7 to 34, characterized in that each of the first and second blocks comprises at least one monomer chosen from (meth)acrylic acid esters, and optionally at least one monomer chosen from (meth)acrylic acid, and mixtures thereof.

36. Composition according to one of Claims 7 to 35, characterized in that each of the first and

second blocks is totally derived from at least one monomer chosen from (meth)acrylic acid esters, and optionally from at least one monomer chosen from (meth)acrylic acid, and mixtures thereof.

37. Composition according to any one of the preceding claims, characterized in that the block polymer is free of styrene monomer.

38. Composition according to one of the preceding claims, characterized in that the first and second blocks are such that the difference between the glass transition temperatures ( $T_g$ ) of the first and second blocks is greater than  $10^{\circ}\text{C}$ , preferably greater than  $20^{\circ}\text{C}$ , preferentially greater than  $30^{\circ}\text{C}$  and more preferentially greater than  $40^{\circ}\text{C}$ .

39. Composition according to one of the preceding claims, characterized in that the intermediate block has a glass transition temperature that is between the glass transition temperatures of the first and second blocks.

40. Composition according to one of the preceding claims, characterized in that the block polymer has a polydispersity index of greater than or equal to 2.5, preferably greater than or equal to 2.8 and preferably between 2.8 and 6.

41. Composition according to one of the preceding claims, characterized in that the block polymer has a weight-average mass ( $M_w$ ) of less than or

equal to 300 000, preferably ranging from 35 000 to 200 000 and better still ranging from 45 000 to 150 000.

42. Composition according to one of the preceding claims, characterized in that the block polymer has a number-average mass (Mn) of less than or equal to 70 000, preferably ranging from 10 000 to 60 000 and better still ranging from 12 000 to 50 000.

43. Composition according to one of the preceding claims, characterized in that the block polymer is not soluble at an active material content of at least 1% by weight in water or in a mixture of water and of linear or branched lower monoalcohols containing from 2 to 5 carbon atoms, without pH modification, at room temperature (25°C).

44. Composition according to any one of the preceding claims, characterized in that the block polymer is present in a content ranging from 0.1% to 90% by weight, preferably ranging from 0.5% to 50% by weight and preferentially ranging from 0.5% to 30% by weight, relative to the total weight of the composition.

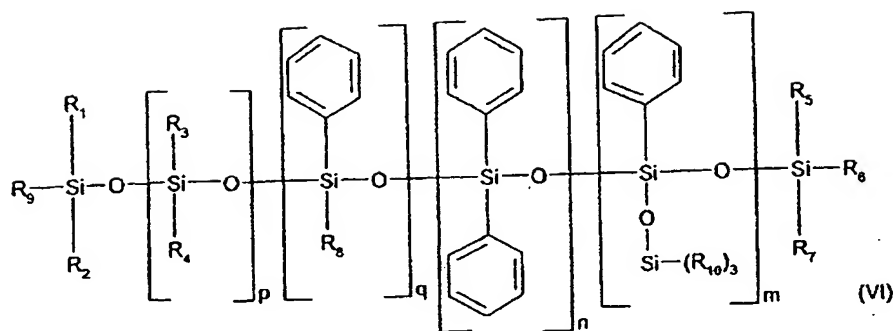
45. Composition according to any one of the preceding claims, characterized in that the non-volatile silicone oil is chosen from non-volatile polydimethylsiloxanes (PDMSs); polydimethylsiloxanes comprising alkyl, alkoxy or phenyl groups, pendent or

at the end of a silicone chain, these groups containing from 2 to 24 carbon atoms; phenyl silicones; polysiloxanes modified with fatty acids (especially of C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>), fatty alcohols (especially of C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>) or polyoxyalkylenes (especially polyoxyethylene and/or polyoxypropylene); amino silicones; silicones containing hydroxyl groups; fluoro silicones comprising a fluoro group that is pendent or at the end of a silicone chain, containing from 1 to 12 carbon atoms, some or all of the hydrogens of which are replaced with fluorine atoms; and mixtures thereof.

46. Composition according to any one of the preceding claims, characterized in that the non-volatile silicone oil is chosen from non-volatile phenyl silicone oils.

47. Composition according to the preceding claim, characterized in that the non-volatile phenyl silicone oil is chosen from phenyl trimethicones, phenyl dimethicones, phenyltrimethylsiloxydiphenylsiloxanes, diphenyl dimethicones and diphenylmethyl-diphenyltrisiloxanes, and mixtures thereof.

48. Composition according to either of Claims 46 and 47, characterized in that the non-volatile phenyl silicone oil may be chosen from the phenyl silicones of formula (VI) below:



in which

- R1 to R10, independently of each other, are saturated or unsaturated, linear, cyclic or branched C1-C30 hydrocarbon-based radicals,
- m, n, p and q are, independently of each other, integers between 0 and 900, with the proviso that the sum "m+n+q" is other than 0.

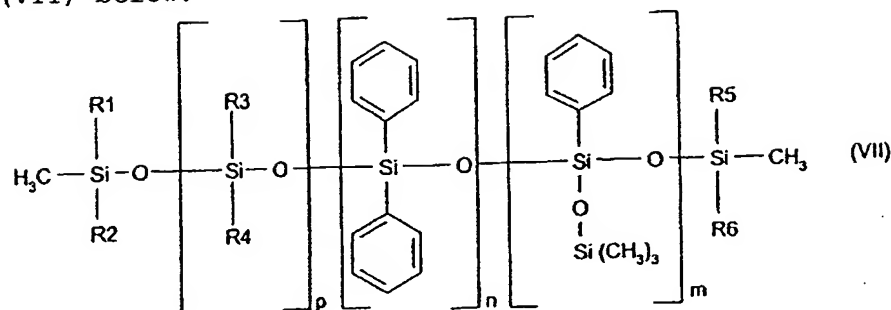
49. Composition according to the preceding claim, characterized in that:

- the sum "m+n+q" is between 1 and 100,
- the sum "m+n+p+q" is between 1 and 900 and better still between 1 and 800,
- q is equal to 0.

50. Composition according to Claim 48 or 49, characterized in that the phenyl silicone oil of formula (VI) has a viscosity at 25°C of between 5 and 1500 mm<sup>2</sup>/s (i.e. 5 to 1500 cSt) and preferably between 5 and 1000 mm<sup>2</sup>/s (i.e. 5 to 1000 cSt).

51. Composition according to Claim 46 or 47, characterized in that the non-volatile phenyl silicone oil is chosen from the phenyl silicones of formula

(VII) below:



in which:

- R1 to R6, independently of each other, are saturated or unsaturated, linear, cyclic or branched C1-C30 hydrocarbon-based radicals,
- m, n and p are, independently of each other, integers between 0 and 100, with the proviso that the sum "n+m" is between 1 and 100.

52. Composition according to the preceding claim, characterized in that R1 to R6, independently of each other, represent a linear or branched, saturated C1-C30 and especially C1-C12 hydrocarbon-based radical, and in particular a methyl, ethyl, propyl or butyl radical.

53. Composition according to Claim 51 or 52, characterized in that R1 to R6 are identical and are a methyl radical.

54. Composition according to any one of Claims 51 to 53, characterized in that m = 1 or 2 or 3, and/or n = 0 and/or p = 0 or 1.

55. Composition according to the preceding claim, characterized in that the phenyl silicone oil

has a weight-average molecular weight of between 500 and 10 000.

56. Composition according to any one of the preceding claims, characterized in that the non-volatile silicone oil is present in a content ranging from 30% to 95% by weight, preferably ranging from 40% to 85% by weight and preferentially ranging from 50% to 80% by weight, relative to the total weight of the non-volatile liquid fatty phase.

57. Composition according to any one of the preceding claims, characterized in that the non-volatile silicone oil is present in a content ranging from 0.1% to 70% by weight, preferably ranging from 1% to 50% by weight and preferentially ranging from 1% to 30% by weight, relative to the total weight of the composition.

58. Composition according to any one of the preceding claims, characterized in that it comprises a non-silicone non-volatile oil.

59. Composition according to the preceding claim, characterized in that the non-silicone non-volatile oil is chosen from liquid paraffin, squalane, hydrogenated polyisobutylene, perhydrosqualene, mink oil, turtle oil, soybean oil, sweet almond oil, beauty-leaf oil, palm oil, grape seed oil, sesame seed oil, maize oil, arara oil, rapeseed oil, sunflower oil, cotton seed oil, apricot oil, castor oil, avocado oil,



jojoba oil, olive oil or cereal germ oil; isopropyl myristate, isopropyl palmitate, butyl stearate, hexyl laurate, diisopropyl adipate, isononyl isononanoate, 2-ethylhexyl palmitate, 2-hexyldecyl laurate, 2-octyldecyl palmitate, 2-octyldodecyl myristate or lactate, bis(2-ethylhexyl) succinate, diisostearyl malate, glyceryl or diglyceryl triisostearate, myristic acid, palmitic acid, stearic acid, behenic acid, oleic acid, linoleic acid, linolenic acid or isostearic acid; C<sub>16</sub>-C<sub>22</sub> fatty alcohols; and mixtures thereof.

60. Composition according to Claim 58 or 59, characterized in that the non-silicone non-volatile oil is present in a content ranging from 0.1% to 70% by weight, preferably ranging from 0.5% to 60% by weight and preferentially ranging from 1% to 50% by weight, relative to the total weight of the non-volatile liquid fatty phase.

61. Composition according to any one of Claims 58 to 60, characterized in that the non-silicone non-volatile oil is present in a content ranging from 0.1% to 60% by weight, preferably ranging from 0.5% to 30% by weight and preferentially ranging from 1% to 20% by weight, relative to the total weight of the composition.

62. Composition according to any one of the preceding claims, characterized in that it comprises a volatile oil.

63. Composition according to any one of the preceding claims, characterized in that it comprises a volatile oil chosen from octamethylcyclotetrasiloxane, decamethylcyclopentasiloxane, dodecamethylcyclohexasiloxane, heptamethylhexyltrisiloxane, heptamethyloctyltrisiloxane, octamethyltrisiloxane, decamethyltetrasiloxane, isododecane, isodecane and isohehexadecane.

64. Composition according to Claim 62 or 63, characterized in that the volatile oil is present in a content ranging from 0.1% to 90% by weight, preferably ranging from 1% to 70% by weight and preferentially ranging from 5% to 50% by weight, relative to the total weight of the composition.

65. Composition according to any one of the preceding claims, characterized in that it comprises at least one fatty substance that is solid at room temperature, chosen from waxes, pasty fatty substances and gums, and mixtures thereof.

66. Composition according to any one of the preceding claims, characterized in that it contains from 0.1% to 50% by weight and preferably from 1% to 30% by weight of waxes, relative to the total weight of the composition.

67. Composition according to any one of the preceding claims, characterized in that it comprises a dyestuff.

68. Composition according to any one of the preceding claims, characterized in that it comprises a cosmetic ingredient chosen from additional film-forming polymers, vitamins, thickeners, trace elements, softeners, sequestering agents, fragrances, acidifying or basifying agents, preserving agents, sunscreens, surfactants, antioxidants, agents for preventing hair loss, antidandruff agents and propellants, or mixtures thereof.

69. Cosmetic composition according to any one of the preceding claims, characterized in that it is in the form of a suspension, a dispersion, a solution, gel or an emulsion, especially an oil-in-water (O/W), water-in-oil (W/O) or multiple (W/O/W or polyol/O/W or O/W/O) emulsion, or in the form of a cream, a paste, a mousse, a vesicular dispersion especially of ionic or nonionic lipids, a two-phase or multi-phase lotion, a spray or a stick.

70. Cosmetic composition according to any one of the preceding claims, characterized in that it is in anhydrous form.

71. Cosmetic composition according to any one of the preceding claims, characterized in that it is a composition for making up or caring for keratin materials.

72. Composition according to any one of the preceding claims, characterized in that the composition

is a lip makeup product.

73. Cosmetic assembly comprising:

- a) a container delimiting at least one compartment, the said container being closed by a closing member; and
- b) a composition placed inside the said compartment, the composition being in accordance with any one of the preceding claims.

74. Cosmetic assembly according to Claim 73, characterized in that the container is at least partially formed from at least one thermoplastic material.

75. Cosmetic assembly according to Claim 73, characterized in that the container is at least partially formed from at least one non-thermoplastic material, especially glass or metal.

76. Assembly according to any one of Claims 73 to 75, characterized in that, in the closed position of the container, the closing member is screwed onto the container.

77. Assembly according to any one of Claims 73 to 75, characterized in that, in the closed position of the container, the closing member is coupled to the container other than by screwing, especially by click-fastening, bonding or welding.

78. Assembly according to any one of Claims 73 to 77, characterized in that the composition is substantially at atmospheric pressure inside the

compartment.

79. Assembly according to any one of Claims 73 to 77, characterized in that the composition is pressurized inside the container.

80. Cosmetic process for making up or caring for keratin materials, comprising the application to the keratin materials of a cosmetic composition of the cosmetic composition according to one of Claims 1 to 72.

81. Use of a composition according to one of Claims 1 to 72, to obtain a deposit on keratin materials, in particular on the skin or the lips, which has transfer-resistance properties and which is comfortable over time.

82. Use, in a cosmetic composition comprising a cosmetically acceptable organic liquid medium containing a non-volatile liquid fatty phase,  
- of a film-forming linear block ethylenic polymer, and  
- of a non-volatile silicone oil present in a content of at least 30% by weight, relative to the total weight of the non-volatile liquid fatty phase,  
to obtain a deposit on keratin materials, in particular on the skin or the lips, which has transfer-resistance properties and which is comfortable over time.

## 1 Abstract

The invention relates to a cosmetic composition comprising a cosmetically acceptable organic liquid medium, a non-volatile silicone oil and a film-forming block ethylenic polymer.

Application to making up keratin materials, especially the skin.

## 2 Representative Drawing

None